

**UNTERSUCHUNGEN KRISTALLINER
MISCHPHASEN IM SYSTEM U-Nb-O**

Peter Mirwald

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNGEN KRISTALLINER MISCHPHASEN

IM SYSTEM U-Nb-O

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt von
Peter Mirwald
aus München

München 1971



1. Berichterstatter: Prof. Dr.H. Schröcke

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. G. Huckenholz

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1971

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
A. EINLEITUNG	1
B. APPARATIVES	3
1. Beschreibung eines Heliumdensitometers	3
1.1 Meßproblem und Meßmethode	3
1.2 Frühere Bearbeiter	4
1.3 Theorie des Meßverfahrens	5
1.4 Beschreibung des Densitometers	8
1.5 Dimensionierung und Eichung des Meßteiles	13
1.51 Eichung des Manometerrohres MR	14
1.52 Bestimmung des Rezipientenvolumens	14
1.53 Volumensbestimmung der Meßkapillare	15
1.531 Mögliche Eichverfahren	15
1.532 Quecksilber-Kalibrierung des Meßkapillarovolumens	18
1.533 Die Kapillardepression	19
1.534 Nullpunktsbestimmungen für die Druckmessungen P_1 und P_2	20
1.54 Die Bestimmung des Probenbehälter- und Totvolumens	20
1.55 Meßbereich und Genauigkeitsabschätzung anhand der Eichergebnisse von Druck und Volumengrößen	22
1.6 Leckrate	23
1.7 Thermostatisierung	24
1.8 Der Meßvorgang	26
1.9 Fehlerbetrachtung	32
2. Röntgenapparatur und Filmvermessung	34
3. Rechenprogramme	34
4. Öfen und Temperaturmessung	35
4.1 Die Rohröfen	35
4.2 Temperaturkonstanz	35
4.3 Temperaturmessung	37

	<u>Seite</u>
C. UNTERSUCHUNGEN ZU DEN EXPERIMENTELLEN GRUNDLAGEN	39
1. Ausgangssubstanzen	39
2. Die Probenherstellung	42
3. Berechnung der Probenzusammensetzung	43
3.1 Berechnung der Elementekonzentration einer Probenmischung	45
3.2 Berechnung der Konzentrationen der nächsten Randverbindungen einer Probenmischung	46
4. Fehlerbetrachtung	48
4.1 Einwaage- und Mischfehler	49
4.1.1 Fehlerbetrachtung für binäre Systeme	49
4.1.2 Fehlerbetrachtung für ternäre Mischungen	53
4.2 Sauerstoff-Fehler durch Partialdruckeinstellung	57
5. Untersuchungen zur Abschreckungsdauer von Quarzglasampullen	64
5.1 Versuchsanordnung und Durchführung	64
5.2 Ergebnisse	66
5.2.1 Die Wirkung der verwendeten Kühlmittel	66
5.2.2 Abkühlraten bei leerem Quarzglasbehälter in Abhängigkeit von Rohrweite (IR) und Wandstärke (Wst)	66
5.2.3 Abkühlungsraten unterschiedlicher Probenmengen	68
5.2.4 Abkühlungsraten bei unterschiedlichen Ampullendimensionen	68
D. UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM U - Nb - O	70
1. Ergebnisse früherer Bearbeitungen in den Randsystemen	70
1.1 Das binäre Randsystem Nb - O	70
1.2 Zur strukturellen Kennzeichnung von NbO ₂ und Nb ₂ O ₅	72
1.3 Das binäre Randsystem U - O	74
1.4 Zur strukturellen Kennzeichnung von UO _{2.0-0.25} , U ₄ O ₉ und U ₃ O ₈	75

2. Frühere Bearbeiter des Bereichs U-Nb-O	79
3. Zur strukturellen Kennzeichnung der ternären Verbindungen	80
3.1 Vorbemerkungen	80
3.2 Die Verbindung $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$	81
3.3 Die Verbindung $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$	84
3.4 Die Verbindung U_3NbO_9	87
3.5 Die Verbindung UNb_2O_7	88
3.6 Die Verbindung $\text{UNb}_4\text{O}_{12}$?	89
3.7 Strukturelle isometrische Analogien der Verbindungen	90
4. Untersuchte Binärschnitte und ternäre Zusammensetzungen	92
5. Der isotherme Schnitt bei 1100°C	93
6. Einzeluntersuchungen bei 1100°C	102
6.1 Vorbemerkungen	102
6.2 Dichtemessungen als qualitative Bestimmungsmethoden von Fehlordnungstypen	104
6.21 Röntgenographische Dichte (ρ_x), Real-dichte (ρ_R) und Fehlordnungs-Modelle bei Mischkristallen	104
6.22 Berechnung von Modelldichten von Mischkristallen mit Ionenkonstanten Teilgittern	108
6.23 Dichten von anomal heterogenen Kristallphasen	110
6.3 Der Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$	112
6.31 Die Gitterkonstanten von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$	112
6.32 Quantitative Phasenanalyse	115
6.33 Dichtemessungen	115
6.4 Der Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.0+0.25}$	121
6.41 Die Gitterkonstanten von $\text{UO}_{2.0+0.25}$, $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und U_3NbO_9	121

6.42 Quantitative Phasenanalyse	129
6.421 Vorbemerkung zur Untersuchungsmethode eines Dreiphasengemisches	129
6.422 Das Eichverfahren	131
6.423 Ergebnisse der quantitativen Analyse	136
6.43 Dichtemessungen	137
6.431 Der Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.25}$	140
6.432 Der Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2	142
6.433 Der Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{UO}_{2.25}$	144
6.434 Schnitte konstanter Uran/Niob-Konzentration	147
6.5 Der Bereich $(\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-})$ UNb_2O_7 - UO_2	152
6.51 Die Gitterkonstanten von UNb_2O_7 und UO_2	152
6.52 Quantitative Phasenanalyse	153
6.53 Dichtemessungen	155
6.6 Schlußbemerkung zu den Einzeluntersuchungen bei 1100°C	157
7. Zur Phasentopologie des Systems zwischen 1000 und 800°C	158
7.1 Die isothermen Schnitte bei 1000 und 900°C	159
7.2 Der isotherme Schnitt bei 800°C	162
E. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	165
F. ANHANG	170
G. LITERATURVERZEICHNIS	

A. EINLEITUNG

Die vorliegende Bearbeitung des ternären Systems U-Nb-O steht im thematischen Zusammenhang mit Untersuchungen der vornehmlich in der fünften bis achten Nebengruppe des Periodischen Systems beheimateten Oxide der Elemente Ti, Nb, Ta, W, Mn, Fe und Y, wie diese im Bereich pegmatitisch-pneumatolytischer Lagerstätten der magmatischen Mineralabfolge vertreten sind. Nach vorausgegangenen Untersuchungen in der Wolframit- und Columbit-Tapiolit-Gruppe (SCHRÖCKE, 1960, 1961, 1964, 1966 und SCHRÖCKE-TRUMM, 1968) schien es wünschenswert, eine Erweiterung der bislang bruchstückhaften experimentellen Kenntnisse über die Phasenbeziehungen zwischen den genannten Elementen und Uran vorzunehmen. Entsprechend dem Naturbefund, daß Pechblende besonders häufig mit Mineralien der Columbitgruppe vergesellschaftet ist (vergl. SCHNEIDERHÖHN, 1961), wurde Niobium, vor Tantal das charakteristischste Element dieser Mineralgruppe, als zweite Metallkomponente für das zu untersuchende Oxidsystem ausgewählt.

Als Ausgangssubstanzen für die Probenherstellung dienten folgende Reinkomponenten: Urandioxid (UO_2), Triuranoxtoxid (U_3O_8), Urantrioxid (UO_3), Niobiumdioxid (NbO_2) und Diniohiumpentoxid (Nb_2O_5). Eine für diese Bearbeitung günstige Voraussetzung war, daß die Reinkomponenten und ihre binären Systeme Nb-O bzw. U-O bereits relativ vielseitig untersucht sind. Somit konnte sich das Interesse ausschließlich auf den zwischen den Randkomponenten befindlichen ternären Mischbereich konzentrieren.

Das erste Ziel der Arbeit war, mittels Proben aus Reinkomponentengemischen, die unter eigenem Partialdruck zur Reaktion gebracht wurden, das ternäre Konzentrationsgebiet zwischen 800 und 1100°C auf Mischphasenbildungen zu untersuchen.

Eingehendere Untersuchungen der beobachteten Mischphasen wurden

im isothermen Schnitt bei 1100°C vorgenommen. Hier wurden neben der qualitativen röntgenographischen Phasenanalyse auch Gitterkonstantenmessungen und quantitative Bestimmungen der Anteile der Mischphasenkomponenten ausgeführt. Zusätzlich wurden im genannten isothermen Schnitt entlang ausgesuchter Konzentrationsprofile Dichtemessungen durchgeführt, die Information über das Ordnungsverhalten der Mischphasen von Seiten der Massen/Volumen-Bilanz erbringen sollten. Eine quantitative Diskussion der strukturellen Gegebenheiten und energetischer Verhältnisse ist aber bei dem derzeitigen Stand der Kenntnisse noch verfrüht.

Um die zum Arbeitsziel gehörenden Dichtemessungen ausführen zu können, mußte ein Heliumdensitometer aufgebaut werden, das trotz der nur in kleinen Mengen verfügbaren Proben eine gute Genauigkeit der Dichtebestimmungen garantiert.

Als letztes seien Untersuchungen genannt, welche die Klärung experimenteller Grundlagen zum Gegenstand hatten. Hierzu rechnen Abschätzungen der Einwaage- und mechanischen Mischfehler, Überschlagsrechnungen bezüglich des Sauerstoffpartialdruck der Proben in Abhängigkeit vom Füllungsgrad des Reaktionsraums, sowie grob-quantitative Messungen zur Abschreckungsdauer der thermisch zum Teil sehr empfindlichen Oxidproben.

B. APPARATIVES

1. Beschreibung eines Heliumdensitometers

1.1 Meßproblem und Meßmethode

Als Teilaufgabe zu vorliegenden Untersuchungen waren Dichtemessungen vorgesehen. Dabei erwies sich die hohe Dichte und vor allem die pulvrige Beschaffenheit der Proben als problematisch für ein derartiges Messvorhaben.

Die häufig verwendete Schwebemethode mit schweren Flüssigkeiten entfiel wegen der von vorne herein zu hohen Dichte der Proben.

Die methodisch ähnlich geartete Auftriebsmethode kam wegen der großen gasadsorbierenden Oberfläche der Pulverproben, sowie wegen einer weder zu erfassenden noch zu eliminierenden Porosität ebenfalls nicht in Betracht. Selbst in der modifizierten Anwendung, das Probenmaterial vor der Messung unter hohem Druck zu dichten Probenkörpern zu pressen, wie es z.B. von DEMBINSKI und DEPTULA (1965) gezeigt wurde, schien kein sehr aussichtsreicher Weg. Desgleichen entfielen pyknometrische Verfahren.

Eine Methode der Dichtemessung, die gegenüber den bisher genannten weitaus weniger Nachteile aufweist, ist ein volumetrisches Verfahren, das auf Gasverdrängung beruht. Der Grundgedanke ist hierbei, mittels eines idealen Gases, das geringe physikalisch und chemisch bedingte Fehlereinflüsse garantiert, über das Boyle-Mariotte'sche Gesetz, $P \cdot V = \text{konst.}$, das Volumen des Meßgutes zu ermitteln. Zusätzlich zu einer genauen Wägung der Probenmenge ergibt sich dann deren Dichte mit

$$(1) \quad \rho = M/V \text{ [g/cm}^3\text{]}.$$

Diese Methode ermöglicht im Prinzip eine sehr genaue Volumenbestimmung, wirft aber dabei eine Reihe vorwiegend meßtechnisch gearteter Probleme auf.

1.2 Frühere Bearbeiter

Die bislang in der einschlägigen Literatur veröffentlichten Apparaturen, z.B. SCHUMB & RITHER (1943), PEARSON (1961), PRUSS (1959), SANT (1964) u.a., wie auch die hier beschriebene, haben alle die prinzipielle Meßanordnung, wie sie das Boyle-Mariotte'sche Gesetz erfordert, gemeinsam. Unterschiedlich sind die Modifizierungen zur Steigerung der Meßgenauigkeit, was z.B. durch Verwendung großer Probenmengen, genaue Kalibrierung von Meßeinheiten, gute Thermostatisierung und hohe Ablesegenauigkeit erreicht werden kann.

Frühere Bearbeiter haben vorwiegend mit größeren Probenmengen - bis zu 50 cm^3 z.B. PRUSS (1959) - gearbeitet und dabei eine Volumengenauigkeit bis zu $\pm 8 \text{ mm}^3$ erzielt. Eine Ausnahme ist PEARSON (1961), der mit Probenmengen von ca. 1 cm^3 arbeitete. Er gibt bei seiner Meßanordnung eine Genauigkeit von $\pm 4 \text{ mm}^3$ an, ohne dies allerdings mit einer Fehlerdiskussion zu begründen.

Das Ziel beim Aufbau des eigenen Gerätes war es nun, diese Genauigkeit bei etwas weniger Substanz, ca. $0,8 \text{ cm}^3$, durch gewisse Modifizierungen ebenfalls zu erreichen oder gar etwas zu erhöhen. Als Möglichkeiten hierzu schienen geeignet: die Thermostatisierung des gesamten Gerätes; eine Verbesserung des Verbindungsmechanismus zwischen dem Probenrezipienten und dem Meßteil des Gerätes durch einen Kleinflansch, der die sonst übliche Steckschliffverbindung ersetzt; genaue Messung der Quecksilbersäulenhöhe, genaue Kalibrierung des Meßkapillaren-Volumens V_{MK} . Statistische Auswertungsmöglichkeiten durch größere Zahl von Messungen.

1.3 Theorie des Meßverfahrens

Volumensbestimmungen mit einem Gasdensitometer basieren, wie bereits erwähnt, auf dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz, wonach das isotherme Produkt aus Volumen V und Druck P konstant ist:

$$(2) \quad V_1 \cdot P_1 = V_2 \cdot P_2 = \text{konst.}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung wird zunächst das unbekannte Leervolumen des Rezipienten bei den Drücken P_1 und P_2 berechnet. In einem zweiten Schritt wird dann aus der Differenz zwischen diesem zuerst ermittelten Leervolumen des Rezipienten (V_{x_0}) und dem bei der Messung mit eingebrachtem Probegut noch verbliebene Restvolumen (V_{x_r}) das eigentliche Probenvolumen (V_{pr}) bestimmt.

Unter Berücksichtigung der experimentellen Gegebenheiten modifiziert sich das Verfahren folgendermaßen:

Abgesehen von den Druckangaben P_1 und P_2 ist gemäß Beziehung (2) noch eine Volumensgröße zur Bestimmung eines Gasvolumens erforderlich. Diese wird hier in Gestalt einer Volumendifferenz ΔV eingeführt, um die das Rezipientenvolumen der Größe V_1 unter dem Druck P_1 mittels Quecksilber als Verdrängungsmedium auf das kleinere Volumen V_2 mit dem entsprechend höheren Druck P_2 vermindert wird.

Im betrachteten Fall sei die Größe V_1 als das fragliche Gesamtvolumen des Rezipienten - ohne Berücksichtigung des Füllungsgrades des Probenbehälters - definiert:

$$V_1 = V_x$$

$$\text{wobei} \quad (3a) \quad V_1 > V_2$$

sein soll, und damit gilt auch

$$(3b) \quad P_1 < P_2$$

Die noch benötigte Differenzgröße ΔV ergibt sich mit

$$(4) \quad \begin{aligned} \Delta V &= V_1 - V_2 \\ &= V_x - V_2 \end{aligned}$$

Bei Auflösung nach $V_2 = V_x - \Delta V$

und einsetzen in die Boyle-Mariotte'sche Beziehung (2) folgt

$$(5) \quad \begin{aligned} V_x P_1 &= (V_x - \Delta V) P_2 \\ V_x &= \Delta V \frac{P_2}{P_2 - P_1} \end{aligned}$$

Zur Ermittlung der Druck- und Volumensgrößen wird am Densitometer, das im Prinzip ein U-Rohrmanometer darstellt, in dem einem Manometerschenkel, der als Meßkapillare ausgebildet und mit dem Probenbehälter verbunden ist, die Volumensänderung ΔV vorgenommen. Dabei wird an dem anderen Manometerschenkel, für den hier ein weites Bürettenrohr verwendet wurde, vor und nach der Volumensänderung ΔV der Druck, bzw. die Druckdifferenz abgelesen.

In die Beziehung (5) müssen verschiedene Korrekturgrößen eingeführt werden, die die realen Versuchsbedingungen berücksichtigen:

- 1) Kapillardepression, die sich bei ungleich weiten Meßschenkeln infolge entsprechend unterschiedlich abstoßender

Wirkung der Grenzflächenspannung zwischen Glas und Quecksilber als Erniedrigung (Depression) der eigentlichen Hg-Säulenhöhe bemerkbar macht.

2) Temperatúrausdehnung von Quecksilber und Maßstab.

Die Kapillardepression, die sich für gegebenen Rohrdurchmesser als Funktion von der Meniskushöhe der Quecksilbersäule ergibt (Näherungspolynom zweiten Grades, siehe unter S. 20) muß als additiver Korrekturwert K bei jeder Druckgröße P angebracht werden. Demgemäß wird (5) zu

$$(6) \quad V_x = \Delta V \frac{P_2 + K_2}{(P_2 - P_1) + (K_2 - K_1)}$$

Für die Korrektur der Temperatúrausdehnung von Quecksilber und Maßstab muß nach den Tabellen von LANDOLDT BÖRNSTEIN für die abgelesene Höhe P der Quecksilbersäule die Temperatur t, der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient β des Quecksilbers zwischen 0 und 35°C und der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient β' des Glases berücksichtigt werden:

$$(7) \quad V_x = \Delta V \cdot \frac{P_2 + K_2}{(P_2 - P_1) + (K_2 - K_1)} \cdot \left(1 - \frac{\beta - \beta'}{1 + \beta \cdot t} \cdot t \right)$$

$$= \Delta V \cdot \frac{P_2 + K_2}{(P_2 - P_1) + (K_2 - K_1)} \cdot \left(1 - \frac{181,5 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-6}}{1 + 181,5 \cdot 10^{-6} \cdot t} \cdot t \right)$$

Für eine Bestimmung eines Probenvolumens ist zunächst eine Eichung des leeren Rezipientenvolumens V_{x_0} notwendig, die entweder direkt oder indirekt mittels Eichvolumina (siehe unter S. 21) durchgeführt werden kann. Aus weiteren Messungen, diesmal mit Probengut, ermittelt sich das jeweils noch ver-

bliebene Restvolumen V_{x_r} . Das eigentliche Probenvolumen V_{pr} läßt sich nun aus der Differenz der beiden Volumina berechnen:

$$(8) \quad V_{pr} = V_{x_o} - V_{x_r}$$

bzw. unter Berücksichtigung von (5) folgt:

$$(9) \quad V_{pr} = \Delta V_o \left(\frac{P_{2_o}}{P_{2_o} - P_{1_o}} \right) - \Delta V_r \left(\frac{P_{2_r}}{P_{2_r} - P_{1_r}} \right)$$

Da die Volumenänderungen ΔV , die in der Meßkapillare vorgenommen werden, d.h. die Einstellungen der Hg-Säule aus experimentellen Gründen nicht streng wiederholbar sind, ergibt sich, daß ΔV_o und ΔV_r nicht identisch sind.

1.4 Beschreibung des Densitometers

Das Gerät, das in Abb. 1 schematisch dargestellt ist, baut sich aus mehreren Teilen auf:

Der Pumpenteil besteht aus einer Vorpumpe (Leybold: Typ D2), der eine Öldiffusionspumpe (Leybold: Typ OT 10) nachgeschaltet ist. Ein Eckventil trennt das Pumpenaggregat vom übrigen Gerät. Daran schließt sich als Verbindung zwischen Pumpen und Meßteil (siehe unten) eine Glaskühlfalle und ein Anschlußteil für Vakuummeßröhren (VRI: Thermodron, VR2: Pennir; gesamter Meßbereich: 10^{-1} bis 10^{-6} Torr). Außerdem befindet sich am Anschlußteil noch der Einlaßhahn H1 für Helium, sowie ein zusätzlicher Steckschliffanschluß für einen Quarzglaskolben (QrzK), der es erlaubt, im Bereich von 10^{-5} Torr Proben als Vorbereitung zur Messung auszuheizen und anschließend dann

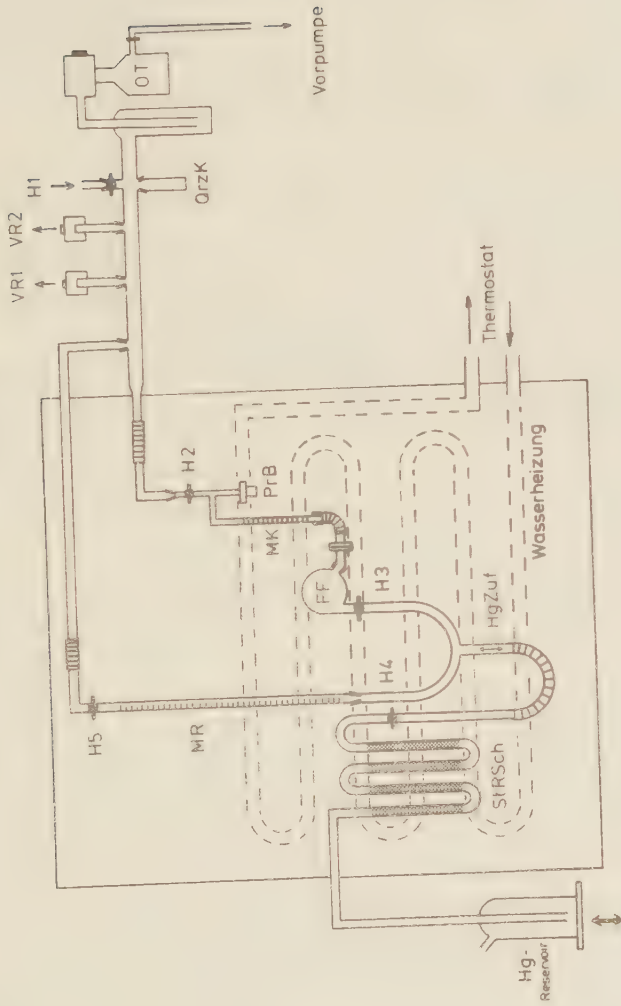


Abb. 1 Schematische Darstellung des Heliumdensitometers
(Zeichenerklärung siehe Text)

mit Helium zu belüften (siehe Abb. 1).

Der Meßteil besteht aus Manometerrohr MR und Rezipiententeil, die miteinander direkt verbunden sind. Es handelt sich hier um ein abgewandeltes U-Rohrmanometer, das sowohl die Messung wie auch die Änderung des im Rezipiententeil herrschenden He-Gasdrucks durch Hg-Zufuhr (HgZuf) erlaubt.

Der Rezipiententeil selbst besteht aus Meßkapillare (MK), die über eine Stahlkapillare mit dem Hahn H2 - über diesen Hahn (nach Schiff) wird der Rezipiententeil evakuiert, bzw. das Helium zugeführt - und dem Probenbehälter (PrB) verbunden ist. Im Gegensatz zu den bislang beschriebenen Densitometern wurde hier statt der üblichen Steckschliffverbindung zwischen Probenbehälter und übrigen Rezipiententeil eine Kleinflanschverbindung verwendet. Dies bewirkt eine merkliche Erhöhung der Reproduzierbarkeit des Rezipientenvolumens, verglichen mit den durch mögliche unterschiedliche Stärke der Schliff fettung hervorgerufenen Volumenfehler bei den früher beschriebenen Apparaturen.

Eine Überschlagsrechnung des möglichen Volumenfehlers ergibt bei einer zwischen 0,01 bis 0,02 mm schwankenden Stärke der Schliff fettung für den verwendeten Innendurchmesser des Probenbehälters von 10 mm eine maximale Volumendifferenz von $\text{ca. } \pm 8 \text{ mm}^3$ (siehe Abb. 2). Eine Verminderung dieser hohen Reproduzierbarkeit aufgrund der Kleinflanschverbindung tritt jedoch ein, wenn bei längerem Gebrauch sich der Gummidicht ring des Kleinflansches deformiert, bzw. wenn der Ersatzring nicht die gleiche Masse und/oder Größe hat (siehe unter S. 14).

Zur Sicherung und Sauberhaltung des Gerätes wurden außerdem noch der Hahn H3 sowie eine Fettfalle (FF), die gleichzeitig als Reservoir für thermostatisiertes Quecksilber (siehe unten) dient, angebracht. Weiterhin konnten beim Aufbau und Betrieb des Geräts gefährliche, zu Bruch führende Spannungen im gläsernen Meßteil vermieden werden, indem zwischen der Fett-

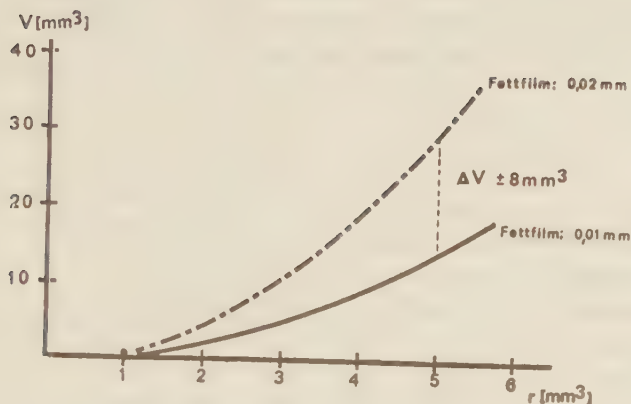


Abb. 2 Volumenfehler (V) einer Steckschliffverbindung bei unterschiedlicher Fettfilmstärke, z.B. 0,01 mm und 0,02 mm, in Abhängigkeit vom Radius r des Steckschliffs

falle (FF) und der Meßkapillare (MK) ein Stahlschlauch mit Kleinflansch angebracht wurde. Der Kleinflansch bietet zusätzlich guten Zugang zur Reinigung der Meßkapillare MK. Die gleiche Sicherungsaufgabe hat ein versteifter PVC-Schlauch als elastische Verbindung zwischen Hahn H4 und der Hg-Zuführung (Hg-Zuf).

Versorgungsteil, Thermostatisierung und Ablesevorrichtung

Das zur Druckerzeugung benötigte Quecksilber wird von außen, von einem Vorratsgefäß, über eine Schlauchleitung in den thermostatisierten Meßteil geleitet. Ein Teil der Hg-Leitung innerhalb des thermostatisierenden Abschirmkastens (siehe

unten) besteht aus einer Hg-resistenten Stahlrohrschlange (StRSch), die einerseits schnellen Wärmeaustausch im thermostatisierten Schutzkasten gewährleistet, andererseits - in gleicher Weise wie die bereits erwähnte Fettfalle - als Reservoir für gleichmäßig auf die gewünschte Temperatur eingestelltes Hg dient, wie dies für die Messungen erforderlich ist.

Helium als Gasmedium hat sich bei den bislang in der Literatur beschriebenen Apparaturen gut bewährt. Eingehenden Untersuchungen zufolge von HOWARD und HULETT (1924), SMITH und HOWARD (1942) und FRANKLIN (1949) weist es im Vergleich zu anderen Gasen unter Zimmertemperatur und Niederdruckbedingungen (hier bis zu 300 Torr) bezüglich Durchdringungsfähigkeit von porösen Stoffen, idealem Druckverhalten, außerordentlicher Reaktionsträgheit, optimale Eigenschaften auf. Das hier verwendete Gas war von technischem Reinheitsgrad und wurde aus Zweiliterflaschen über ein 1-atm-Reduzierventil entnommen. Die Gaszuführung am Gerät befindet sich, wie schon oben erwähnt, im Anschlußteil bei Hahn H1.

Von großer Wichtigkeit erwies sich die Thermostatisierung des Gerätes, bzw. des Meßteils. Zu diesem Zweck wurde ein Wärmeschutzkasten aus Holz um das Meßteil gebaut, dessen Innenseite mit Styropor und Aluminiumfolie zur Wärmedämmung ausgeschlagen wurde. Die Vorderseite des Abschirmkastens ist in Teilen abnehmbar und besteht in Höhe der Ablesemarken aus Plexiglas. Die Temperierung des Schutzkastens erfolgt mittels einer Wasserheizschlange, die an einem Thermostaten angeschlossen ist. Zur Temperaturregelung dient ein im Abschirmkasten befindliches Kontaktthermometer. Zwei Ventilatoren sorgen für weitgehend gleichmäßige Temperaturverteilung. Die Temperaturkonstanz beträgt über lange Zeiten $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, wobei aber der Einfluß dieser Schwankung durch das angewendete Meßverfahren weiter unterdrückt wird (siehe unter S. 24).

Als Ablesevorrichtung wurde ein an eine mechanische Koordinatenführung befestigtes Mikrometermikroskop mit 1:10 Objektiv und 1:125 Mikrometerokular (689 ± 3 Skalenteile = 1 mm) verwendet. Eine kleine 10-Volt Lampe, die am Mikroskop beweglich befestigt ist, beleuchtet Ablesemarken und Quecksilbermeniskus zur Erleichterung einer genauen Ablesung.

1.5 Dimensionierung und Eichung des Meßteiles

Für eine günstige Dimensionierung des Meßteiles des Densitometers war es nötig, den Scheitelbereich der Boyle-Mariotteschen Hyperbel als Meßbereich durch eine entsprechende Wahl von Volumens- und Druckgrößen zu erhalten. Hierbei mußten eine Reihe von Gesichtspunkten Berücksichtigung finden:

- 1) geringe Probenmenge; maximal 1000 mm^3 ;
- 2) geringer Gasdruck, maximal 300 Torr;
- 3) angesetzt maximaler Ablesefehler:

Volumen: 1 mm^3

Druck P_1 : 0,05 Torr

Druck P_2 : 0,10 Torr

- 4) Beschränkung auf handelsübliche kalibrierte Glasrohre für Manometerrohr und Meßkapillare.

Aus Genauigkeitsabschätzungen (siehe unter S. 23) ergab sich als unter diesen Umständen günstige Dimensionierung für das Rezipientenvolumen: ca. 2000 mm^3 Meßkapillarenvolumen, und ca. $1000 + 500 \text{ mm}^3$ (Probenbehälter- + Totvolumen), bei einem maximalen Druck von ca. 300 mm Hg-Säule im Manometerrohr.

Die Genauigkeit einer Volumensbestimmung an einer Probe hängt von der Güte des durch Eichung ermittelten Leervolumens des Rezipienten (V_{x_0}) und des von der Probe nicht eingenommenen Restvolumens (V_{x_r}), bzw. von der Größe und/oder Genauigkeit seiner jeweiligen Meßwerte ab. Die direkt im Experiment zu-

gänglichen Größen sind die Temperatur t , Druck P_1 und P_2 sowie die Korrekturwerte VK_1 und VK_2 , die die Abweichung vom geeichten Volumen der Meßkapillare angeben, und damit auch die tatsächliche Volumensänderung ΔV errechnen lassen. Die Eichung dieser Meßgrößen zielt in erster Linie auf Feststellung der absoluten Genauigkeit bzw. des absoluten Meßfehlers. Die im Experiment nicht direkt zugängliche Größe für eine Bestimmung des Rezipientenvolumen ist das Volumen der Meßkapillare, in der die Volumenänderung ΔV vorgenommen wird. Hier ist zusätzlich zur Meßgenauigkeit die kalibrierte Größe dieses Volumens von großer Bedeutung.

Darüber hinaus ergaben sich bei den hohen Genauigkeitsforderungen eine Reihe von Wartungsproblemen, welche in unmittelbarem Zusammenhang mit der Zuverlässigkeit der Eichergebnisse stehen: allmälliche Deformationserscheinungen an dem Gummidichtungsring des Kleinflansches am Probenbehälter, gleiche Größe und Masse des Ersatzdichtungsringes, Veränderungen des Rezipientenvolumens durch unterschiedlich starkes Fetten des Hahnes H2, Verschmutzung der Meßrohre bzw. des Quecksilbers.

1.51 Eichung des Manometerrohres MR

Als Manometerrohr (MR) wurde ein kalibriertes 50 cm³-Bürettenrohr aus Jenaer Glas mit 11 mm $\varnothing$ und 0,1 cm³ Einteilung verwendet. Die Vermessung der Abstände der 0,1 cm³-Marken ergab $1,024 \pm 0,014$ mm Standardabweichung.

1.52 Bestimmung des Rezipientenvolumens

Die Betrachtung der experimentellen Anordnung (Abb. 3) zeigt, daß das Rezipientenvolumen V_x aus mehreren Teilvolumina besteht:

Rezipientenvol = Meßkapil.Vol. + Totvol. + Probenbehält.Vol.

$$V_x = V_{MK} + V_{TOT} + V_{PR}$$

Von diesen Teilvolumina ist das Totvolumen zwischen der Meßkapillare und dem Probenbehälter als apparaturbedingt konstant zu erachten. In der Meßkapillare MK wird die zur Messung benötigte Volumenänderung am Rezipientenvolumen ΔV vorgenommen, wobei diese Meßgröße aus meßtechnischen Gründen in den seltensten Fällen mit dem durch Eichung ermittelten Kapillarvolumen V_{MK} übereinstimmt, so daß Volumenkorrekturen VK vorgenommen werden müssen. Im Probenbehälter mit dem Volumen V_{PRB} befinden sich die zu untersuchenden Proben von jeweils unterschiedlichem Füllungsgrad.

1.53 Volumensbestimmung der Meßkapillare

1.531 Mögliche Eichverfahren

Die für eine Volumenbestimmung V_x wichtige Größe ΔV wird in der Meßkapillare MK gemessen. Die dazu nötige Eichung von V_{MK} kann grundsätzlich über zwei Wege erfolgen:

Entweder wird mittels einer Kalibrierung das Volumen der Meßkapillare V_{MK} direkt bestimmt, so daß das fragliche Volumen V_x gemäß (5) auf S. 6 $V_x = (\Delta V^x P_2)/(P_2 - P_1)$ zu errechnen ist, oder man verfährt zunächst umgekehrt, indem zuerst mit wenigstens zwei Messungen an zwei verschiedenen Eichvolumina (z.B. Präzisions-Stahlzylinder) das Rezipientenvolumen V_x bestimmt wird, um dann daraus wiederum die Größe ΔV bzw. nach Korrekturen das Kapillarvolumen V_{MK} zu ermitteln, gemäß $\Delta V = V_x \cdot (P_2 - P_1)/P_2$.

Im einzelnen ergibt sich hierfür folgendes Verfahren:

Es werden mindestens zwei Messungen mit jeweils verschiedenen Eichvolumina V_E ausgeführt:

$$(1) \quad \Delta V_a = V_{xa} \cdot \frac{P_{2a} - P_{1a}}{P_{2a}} \quad \text{mit Eichvol. } V_{Ea}$$

$$(1a) \quad \Delta V_a = V_{xa} \cdot P_A$$

$$(2) \quad \Delta V_b = V_{xb} \cdot \frac{P_{2b} - P_{1b}}{P_{2b}} \quad \text{mit Eichvol. } V_{Eb}$$

$$(2a) \quad \Delta V_b = V_{xb} \cdot P_B$$

Hierbei sei $V_{Ea} > V_{Eb}$, $V_{Ea} - V_{Eb} = \Delta E$ und $\Delta V_a = \Delta V_b$

Sodann wird die Volumendifferenz ΔV als Parameter benützt:

$$(3) \quad V_{xa} \cdot P_A = V_{xb} \cdot P_B ; V_{Ea} \cdot P_A = V_{Eb} \cdot P_B$$

Mit $V_{Ea} > V_{Eb}$ ergibt sich aufgrund der Boyle-Mariotte'schen Beziehung ($P \cdot V = \text{konst.}$) für die Rezipientenvolumina $V_{xa} < V_{xb}$.

Bei zusätzlicher Berücksichtigung von $V_{Eb} = V_{Ea} + \Delta E$ ergibt sich aus (3) die Beziehung

$$(4) \quad V_{xa} = \frac{\frac{\Delta E}{P_A}}{\frac{P_A}{P_B} - 1}$$

Durch Einführen von (4) in (1a) berechnet sich die Volumenänderung ΔV

$$(5) \quad \Delta V = \frac{\frac{\Delta E}{P_A} \cdot P_A}{\frac{P_A}{P_B} - 1}$$

bzw. in detaillierter Darstellung:

$$\Delta V = \frac{\frac{\Delta E}{P_{2a} - P_{1a}}}{\frac{P_{2a}}{P_{2b} - P_{1b}} - 1}$$

Obwohl dieses zweite Verfahren - trotz der meßtechnischen Schwierigkeit die Meßgröße ΔV konstant zu halten, bzw. zur Identität mit der Volumensgröße V_{MK} zu bringen - sehr vorteilhaft erscheint, wurde es aus Gründen der Meßgenauigkeitsforderungen nicht verwendet. Um die oben geforderte Gerätegenauigkeit (siehe oben S. 13/14) zu erreichen, müßte die für diese Eichung verwendeten Meßwerte von P und V_E mindestens um eine Größenordnung genauer sein als diejenigen des Routinebetriebes. Da jedoch bei der Routinemessung die normalerweise maximal erreichbare Meßgenauigkeit bereits gefordert wird, entfällt dieses Eichverfahren, zumal bei dem erstgenannten die Bestimmung des Volumens der Meßkapillare V_{MK} aufgrund des bei der Kalibrierung verwendeten Quecksilbers ($\rho = 13,5 \text{ [g/cm}^3\text{]!}$) eine hohe Wäge- und damit Volumengenauigkeit erreicht wird (siehe unten). Dennoch fand diese Methode, wenn auch in einer etwas modifizierten Form, Verwendung bei der Bestimmung des Leervolumens des Rezipienten und bei der Meßfehlerabschätzung des Densitometers (siehe unten).

1.532 Quecksilber-Kalibrierung des Meßkapillarr Volumens

Die Eichung des Meßkapillarr Volumens V_{MK} erfolgte mit Quecksilber, das als nichtnetzende Flüssigkeit hohen spezifischen Gewichts ein optimales Eichmedium darstellt. Allerdings erforderten die hohen Genauigkeitsansprüche einen relativ hohen Aufwand.

Zu Beginn einer Eichmessung wurde der gut gereinigte Rezipiententeil, der mit einem mit Hg gefüllten Kolben verbunden ist, an ein Hochvakuumumpumpenaggregat angeschlossen (siehe Abb. 3).

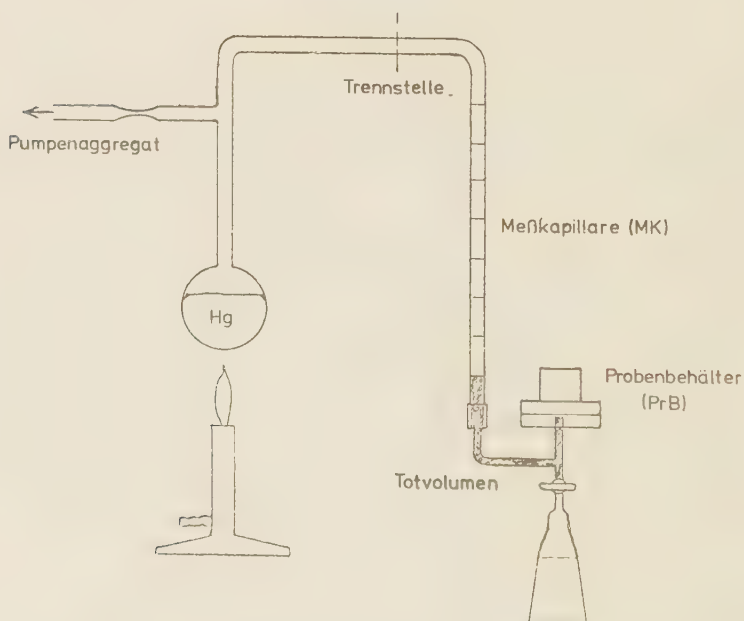


Abb. 3: Anordnung zur Quecksilber-Kalibrierung des Volumens der Meßkapillare

Die zur Kalibrierung benutzte Quecksilbermenge wurde unter gleichzeitigem Abpumpen in einem Kolben einige Zeit erhitzt, bis völlige Entgasung durch beginnende Verdampfung von Hg angezeigt wurde. Danach wurde die unter Quecksilberdampfdruck befindliche Kalibriereinheit an der dafür vorgesehenen Verengung (siehe Abb. 3) durch Abschmelzen von Pumpen- und Meßaggregat getrennt und das Quecksilber in den Rezipiententeil geleitet. Nach Trennung vom Kolben wurde der nun unter Normaldruck stehende Rezipiententeil im Temperaturbereich zwischen 22 bis 24°C thermostatisiert. Anschließend wurde durch den Hahn H2 das Quecksilber zur Wägung abgezogen, wobei vor und nach der Entnahme die Hg-Säule einschließlich des Meniskus mit dem Meßmikroskop vermessen wurde.

Zur genauen Erfassung der Meniskusbolumina - sowohl bei der Kalibrierung als auch bei den Routinemessungen - wurden die Werte für die Meßkapillare (Lichte Weite 3,5 mm) aus den INTERNATIONAL CRITICAL TABLES (1933) entnommen und mittels Computerprogramm (least square- und Polynom-Procudur, siehe unten S. 34) verfeinert und extrapoliert. Eine befriedigende Näherung dieser Volumenfunktion bis zur Meniskushöhe von 2 mm gelang mit einem Polynom 3. Grades. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 0,6 \text{ mm}^3$ (Standardabweichung).

Von insgesamt 19 Eichmessungen lagen 12 im Bereich einer Normalverteilung um den Mittelwert von $1975,6 \pm 0,6 \text{ mm}^3$; die restlichen Messungen zeigten grobe Fehlereinflüsse.

1.533 Die Kapillardepression

Die ungleichen Durchmesser von Meßkapillare MK mit 3,5 mm $\varnothing$ und Manometerrohr MR mit 11 mm $\varnothing$ erzwangen eine Berücksichtigung der Kapillardepression der Quecksilbersäulen. Diese ist für einen jeweils gegebenen Durchmesser eine Funktion von der gemessenen Meniskushöhe.

Die Größe der Depression der Hg-Säule in der Meßkapillare ist bis zu einer Meniskushöhe von 0,8 mm (d.i. die Kuppenhöhe des konvexen Hg-Spiegels in der Kapillare) den INTERNATIONAL CRITICAL TABLES entnommen und mittels des bereits genannten Verfeinerungs- und Anpassungsprogrammes (siehe S. 34) als Polynom zweiten Grades dargestellt. Mit Hilfe dieser Funktion wurden die Depressionswerte bis zu einer Meniskushöhe von 1,5 mm extrapoliert. Die Unsicherheit beträgt 1,5 %, das sind bei der maximalen Meniskushöhe von 1,5 mm 0,05 Torr.

Für das Manometerrohr ergab eine Überprüfung der Meniskushöhe, unter eigenem Dampfdruck gemessen, eine maximale Schwankung von $\pm 10^{-2}$ mm, so daß hier die Depression als additiver, konstanter Wert von 0,47 mm in die Druckmessung eingehen konnte.

1.534 Nullpunktsbestimmungen für die Druckmessungen P_1 und P_2
erfolgen jeweils zwischen dem Manometerrohr MR und der untersten bzw. obersten Marke der Meßkapillare MK. Hierbei werden mit etwa 20 Meniskuseinmessungen an den unter Normaldruck befindlichen Quecksilbersäulen der jeweilige Korrelationswert ermittelt.

1.54 Die Bestimmung des Probenbehälter- und Totvolumens
könnte nun nach der Kalibrierung der Meßkapillare Berücksichtigung der Kapillardepression und der Nullpunktskorrelation mit Hilfe der Beziehung (7) auf S. 7 vorgenommen werden. Da jedoch die volle Genauigkeit des Geräts erst bei maximal gefülltem Probenbehälter erreicht wird (siehe unter S. 22) wurde diese Volumensbestimmung mittels präzisionsgefertigter Stahlzylinder als Eichvolumina durchgeführt.

Das Volumen von 12 Eichzylindern wurde durch sehr genaue Fertigung und anschließendes Vermessen bis auf $\pm 0,003$ mm bestimmt. Mittels anschließender Wägung war eine Dichtebestimmung möglich, die eine Steigerung der durchschnittlichen Genauigkeitsangabe auf $\pm 0,15 \text{ mm}^3$ erbrachte.

Zusätzlich wurde zur Verminderung des Totvolumens zwischen Probenbehälter und Meßkapillare ein eng anliegender Draht eingebracht, was zugleich den sehr nützlichen Nebeneffekt zeitigte, daß im Falle zu raschen Abpumpens zu Beginn der Messung (siehe unten S. 26) kein Substanzverlust aus dem Probenbehälter zu befürchten ist.

Die Beschreibung des Meßvorgangs, das Ergebnis dieser Eichung sowie die Fehlerdiskussion wird unten S.26 und ff. gegeben. Als Wert für das aus zwei Teilvolumina bestehende Leervolumen des Rezipiententeils dieses Gasdensitometers wurde ermittelt:

$$V_x = V_{MK} + (V_{TOT} + V_{PR})$$

$$3390,5 \pm 1,5 = 1975,6 \pm 0,6 + (477,0 \pm 0,7 + 937,9 \pm 0,2) \text{ mm}^3$$

wobei hier für das Probenbehältervolumen das des größten Eichkörpers (Füllungsgrad ca. 94 %) steht. Die Fehlerbeträge sind Standardabweichungen. In gewissen, von der Benutzung des Gerätes abhängigen Zeitabständen erwies sich eine Kontrolle des Leervolumens V_{x_0} als unumgänglich nötig, da die bereits eingangs erwähnten Gebraucherscheinungen (siehe oben S. 15) diesen Eichwert gelegentlich beeinflussten.

1.55 Meßbereich und Genauigkeitsabschätzung anhand der Eichergebnisse von Druck und Volumengrößen

Das zwischen Probe und Meßkapillare befindliche Totvolumen, sowie der bei diesem Gerät maximale Druck von ca. 300 Torr, bestimmen den bei der Messung benützten Teilbereich aus der gesamten Boyle-Mariotte'schen Hyperbelbeziehung. Grundsätzlich ist es dabei aus meßtechnischen Gründen (Ablesegenauigkeit !) wünschenswert, daß der als Meßbereich benutzte Teilbereich der Funktion sich vorwiegend auf den stark druckabhängigen Abszissenast erstreckt und sich nicht zu weit über den Hyperbelscheitel in Richtung der Volumen-Ordinate ausdehnt.

Die oben bereits gegebene Dimensionierung des Meßteiles (siehe S. 13) wurde aufgrund zunächst geschätzter Meßgrößen und Ablesefehler vorgenommen. Die Kenntnis des tatsächlichen Meßbereichs und eine Abschätzung der Genauigkeit anhand der am Meßteil durchgeführten Eichmessungen stützt sich auf nachstehende Aufstellung der Teilfehler und Größenordnung der Ablesegenauigkeit in Tabelle I:

Meßteil	Eichwert	abs.Fehler	rel.Fehler	Größenord.d. Ablesegen.
Manometerrohr MR	P_1 : ca. 50 Torr P_2 : ca. 300 Torr	0,05 Torr 0,10 Torr	10^{-3} $3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$ 10^{-2} Torr
Meßkapillare MK	$1975,6 \text{ mm}^3$	Eichfehler: $0,6 \text{ mm}^3$	$5 \cdot 10^{-4}$	1 mm^3
Rezipientenvol V_x (leer !)	33905 mm^3	Meßfehler: (ergibt sich aus Eichmes.)	$5 \cdot 10^{-4}$	1 mm^3

Tab. I: Aufstellung der im Meßteil auftretenden Teilfehler

Die tabellarische Berechnung und Darstellung des Meßbereiches sind in Tab. II und in Abb. 4 gegeben. Die Meßgrößen P und V (Spalte 3), gemessen in den Einheiten der Größenordnung der Ablesegenauigkeit (Spalte 4) sind normiert für die Hyperbel $P \cdot V = 1$ (Spalte 5).

Es zeigt sich, daß der Meßbereich der gewünschten Lage gut entspricht. Jedoch ist bereits aus einem Größenvergleich der Meßbereiche rein qualitativ zu ersehen, daß die Meßgenauigkeit für eine Messung mit maximaler Probefüllung gut, diejenige für Leervolumenmessungen schlechter ist. Quantitative Angaben werden bei der Diskussion des Meßfehlers gemacht (siehe unten S. 32).

Ein Vergleich der relativen Fehler zwischen den Volumen- und Druckgrößen in Tabelle I zeigt, daß dieser für beide Meßgrößen im gleichen Größenordnungsbereich liegt, d.h.

$$\frac{dP}{P} \sim \frac{dV}{V} ; \quad \frac{(3 + 10)}{2} \cdot 10^{-4} \sim 5 \cdot 10^{-4}$$

1.6 Leckrate

Da das Gerät im Unterdruckbereich von 50 bis 300 Torr arbeitet, ist die Leckrate für den Meßteil von Bedeutung; bei zu großer Leckrate muß mit erheblicher Beeinträchtigung der Meßfunktion gerechnet werden. Die deshalb in regelmäßigen Zeitabständen überprüfte Leckrate hält sich in dem für Glasapparaturen sehr guten Bereich von 10^{-6} 1 Torr/sec.

Rezi- pienten- füllung	$P_{1;2} \cdot V_{1;2}$	$P[\text{Torr}] \cdot V[\text{mm}^3]$	$P_1 \left[5 \cdot 10^{-2} \text{Torr} \right] \cdot V_1 [\text{mm}^3]$ $P_2 \left[1 \cdot 10^{-1} \text{Torr} \right] \cdot V_2 [\text{mm}^3]$	$P \cdot V = 1$
Leer- Volumen	$P_1 \cdot V_1$ $P_2 \cdot V_2$	$132 \cdot 3400$ $300 \cdot 1500$	$2650 \cdot 3400$ $3000 \cdot 1500$	$0,88 \cdot 1,33$ $1,41 \cdot 0,70$
max. Füllung	$P_1 \cdot V_1$ $P_2 \cdot V_2$	$62,5 \cdot 2400$ $300 \cdot 500$	$1250 \cdot 2400$ $3000 \cdot 500$	$0,72 \cdot 1,39$ $2,45 \cdot 0,41$

Tab. II: Übersicht über die Meßgrößen bei verschiedenen Füllgrad des Rezipienten

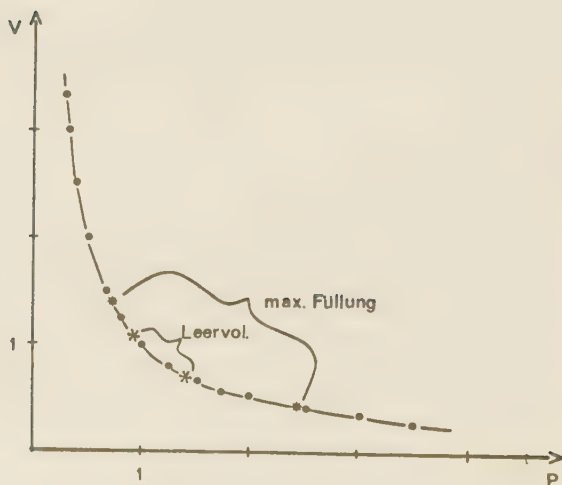


Abb. 4: Meßbereich des Densitometers, dargestellt mit normierten Werten an der Boyle-Mariotte'schen Hyperbel $P \cdot V = 1$

1.7 Thermostatisierung

Eine den Genauigkeitsforderungen von Druck und Volumen entsprechende Thermostatisierung des Gerätes erfordert:

$$\frac{dT}{T} \sim 5 \cdot 10^{-4}$$

$$dT = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 300$$

$$dT = 0,15 \text{ Grad}$$

Die am Gerät vorgenommene Thermostatisierung von 22,2 °C wurde mit Hilfe eines im Wärmeschutzkasten befindlichen Kontaktthermometer überwacht, wobei sich als maximale Schwankung über lange Zeiten $\pm 0,5$ Grad ermittelten. Während langer Messreihen ergab sich eine kontrollierte maximale Schwankung von 0,05 Grad pro Messung, die zudem bei der Meßergebnisberechnung berücksichtigt wurde. Deshalb ist eine unkontrollierte Temperaturschwankung von 0,15 Grad (siehe oben) unwahrscheinlich.

Bei der Erprobung einer ersten Thermostatisierungsanordnung hatte sich allerdings ergeben, daß am Thermometer abgelesene Schwankungen von 0,1 und mehr Grad aufgrund eines schlechten Wärmeausgleichs zwischen der Quecksilber- und Gasfüllung des Gerätes einerseits und der direkt temperaturgeregelten Atmosphäre des Wärmeschutzkastens andererseits deutliche Fehlereinflüsse bei der Auswertung zu Tage traten. Eine Verbesserung des Thermostatisierungssystems drückte die kontrollierte maximale Schwankung auf den genannten Wert von 0,05 Grad pro Messung.

1.8 Der Meßvorgang

Im folgenden sei der Ablauf einer Dichtebestimmung am justierten Gerät schematisch dargestellt (Erläuterung der Abkürzungen siehe unten):

Meßvorgang	Bemerkung
Leergewicht des Probenbehälters	
Gewicht des probegefüllten Behälters (abzüglich des Gewichts des Füllkörpers).	Die gleichmäßig gepulverte Probe wird im Behälter gut festgepreßt und mit einem Füllkörper bekannter Größe abgedeckt.
Der Probenbehälter wird in den Quarzkolben (QK) eingeführt und am Evakuierter Teil angeschlossen. Abpumpen bis auf 10^{-5} Torrber.; dann 1 Stunde auf ca. 150°C ausgeheizt. Nach Abkühlen wird mit Helium über Hahn 1 belüftet.	Kühlfalle wird mit flüss. Stickstoff gekühlt.
Kontrollwägung	geringer Gew.-Verlust aufgrund des im Pulver adsorbierten Heliums
Der Probenbehälter wird am Rezipiententeil festgeflanscht und langsam ! über Hahn H2 abgepumpt. Nach ca. 20 Min. wird das Eckventil geschlossen und soviel He über Hahn H1 eingelassen, daß P_2 ca. 300 Torr beträgt	Der Rezipiententeil wird vor Messungen ca. 24 St. evakuiert und dann mit Helium belüftet. Das Manometerrohr MR wird unter P_{Hg} gebracht. P_2 : Hg-Säule zwischen Marke M_{II} der Meßkap. und Marke 5-0 des Manometerrohrs. Das dazu nötige Hg wird über Hahn H4 aus dem Vorratsgefäß zugeführt.
Der Hg-Meniskus in der Meßkapillare wird auf die untere Marke M_I eingestellt	Beginn der eigentlichen Volumenmessung ! Druckregulierung über Hahn 4.

Meßvorgang	Bemerkung
<u>MESSUNG I:</u> t_1, P_1 und VK_1 für V-Berechnung; (Meßwertablesung mit Mikrometermikroskop i. Skalenteilen, 689 ± 3 Skt. = 1 mm) t_1 <u>MK:</u> M I Rand I Men I <u>MR:</u> $M_1(a) = \text{Skt}_1$ MEN I z.B. $22,32^\circ\text{C}$ 500 395 990 407 475 110	
Drucksteigerung auf P_2 der Hg-Meniskus i.d. Meßkapillare wird auf die obere Marke M II eingestellt	Anheben des Hg-Vorratsgefäßes, Druckregulierung über Hahn H4
<u>MESSUNG II:</u> t_2, P_2 und VK_2 t_2 <u>MK:</u> M II Rand II Men II <u>MR:</u> $M_2(b) = \text{Skt}_2$ MEN z.B. $22,35^\circ\text{C}$ 1200 350 1010 5 315 405	
Druckablassen auf P_1 , erneute Einstellung des Hg-Meniskus i.d. Meßkapillare auf Marke M I	Senken des Vorratsgefäßes, Ablassen des Hg über Hahn H4
<u>MESSUNG I:</u>	Zur Steigerung der Meßgenauigkeit werden n Messungen (i.a. $n=20$) ausgeführt; es ergeben sich hieraus $n - 1$ Meßpaare I, II bzw. II, I, aus denen sich wiederum $n - 1$ Volumenwerte V_x errechnen.
<u>MESSUNG II:</u>	
<u>MESSUNG I:</u> u.s.w.	
Rezipiententeil mit Helium über die Hähne H1 und H2 belüften, Probenbehälter wird abgenommen.	
Kontrollwägung	

Erfassung sämtlicher Messdaten und Auswertung über die nachstehende Beziehung (1) erfolgt mittels Rechenprogramm, wobei neben der V_x -Berechnung eine Größensortierung mit halbgraphischer Übersichtsauswertung (siehe Abb. 5) durchgeführt wird.

$$(1) \quad V_x = \Delta V \frac{P_2}{P_2 - P_1}$$

$$(1a) \quad \Delta V = V_{MK} + VK_1 - VK_2$$

$$V_{MK} = 1975,6 \text{ [mm}^3\text{]}$$

$$VK_1 = r^2 \pi \cdot ((M \text{ I} - 100) - \text{Rand I}) - f(\text{Men I} - \text{Rand I}) \cdot 1/689 \text{ [mm}^3\text{]}$$

Menvol

$$[\text{Zylinder d. Meniskushöhe}] - [\text{Meniskusvol}] \quad [\text{Umrechnungsfaktor}]$$

$$VK_2 = r^2 \pi \cdot ((M \text{ II} - 115) - \text{Rand II}) - f(\text{Men II} - \text{Rand II}) \cdot 1/689 \text{ [mm}^3\text{]}$$

Menvol

$$(1b) \quad P_1^* = \{ [M_1(a) \cdot 705 - ((Skt_1 + 80) - \text{MEN I})] -$$

$$[\text{Höhe der Hg-Säule im Manometerrohr}]$$

$$[M_1(A) \cdot 705 - \text{Korr}(A) - (\text{Men I} - (M \text{ I} - 100))] \} \cdot$$

$$[\text{Höhe der Hg-Säule in der Meßkapillare}]$$

$$\left(1 - \frac{\beta - \beta}{1 + \beta \cdot t} \cdot t \right) \cdot 1/689 \text{ [Torr]}$$

$$[P\text{-Reduktion auf } 0^\circ\text{C}] \quad [\text{Umrechnungsfaktor}]$$

$$P_1 = P_1' - f_{\text{Depress}}(\text{Men I} - \text{Rand I}) + k_{\text{Depress}}(\text{MR}) \text{ [Torr]}$$

Und ein gleichgearteter Ausdruck besteht für P_2 :

$$(1c) \quad P_2' = \{ |M_2(b) \cdot 705 - (\text{Skt}_2 + 80 - \text{MEN II})| - \\ ,M_2(B) \cdot 705 - \text{Korr}(B) - (\text{Men II} - \text{M II} - 115) | \} \\ \left(1 - \frac{\beta - \beta}{1 + \beta \cdot t} \cdot t \right) \cdot 1/689 \text{ [Torr]}$$

$$P_2 = P_2' - f_{\text{Depress}}(\text{Men II} - \text{Rand II}) + k_{\text{Depress}}(\text{MR}) \text{ [Torr]}$$

Erklärung der Abkürzungen:

VK _{1,2}	Vol. Korrekturen zur Bestimmung von ΔV in MK
M I - 100	untere, obere Meßmarke an Meßkapillare MK einschließl. des Korrekturwerts für Markenmitte
M II - 115	
Rand I, II	Rand des Hg-Meniskus in MK bei P_1 bzw. P_2
M I (a) 705	die nächste Marke über dem Hg-Meniskus in MR
M II (b) 705	bei P_1 bzw. P_2 einschl. Korrektur f. Markenmitte
Skt ₁ + 80	Im Mikrometer abgelesener Wert für unteren
Skt ₂ + 80	Rand der Marke M I (a) bzw. M II (b) einschl. Korrektur für Markenmitte
Men I, II	Meniskusscheitel der Hg-Säule in MK, bzw. MR
MEN I, II	bei P_1 und P_2 -Messung
M I (A) 705	Nullpunktmarke für P_1 bzw. P_2 -Messung am
M II (B) 705	Manometerrohr MR, einschl. Umrechnungsfaktor
Korr(A)	Korrekturwerte bei der Nullpunktseinstellung
Korr(B)	zwischen MR und MK für die Nullpunktmarken (A), (B)

β, β'	Ausdehnungskoeffizienten (s.o.S. 7)
f_{Menvol}	Funktion von Meniskusvolumen (s.o.S. 19)
f_{Depress}	von der Kapillardepression in Abhängigkeit von der Meniskushöhe in MK
$k_{\text{Depress}}^{(\text{MR})}$	Konstanter Depressionswert für das Manometer- rohr MR

Nach Sichtung der Ergebnisse auf eventuelle grobe Meßfehler wird aus den verbleibenden Werten das arithmetische Mittel einschließlich Standardabweichung errechnet. Unter Berücksichtigung vom Leervolumen des Rezipienten V_{x_0} , das aus Eichmessungen ermittelt wurde (s.o.S. 22) und des Volumens des Füllkörpers, mit dem die Probe abgedeckt ist, errechnet sich aus

$$(2) \quad V_{\text{Pr}} = V_{x_0} - V_{x_r} - V_{\text{Füllkörper}}$$

das Volumen des Probengutes V_{pr} einschließlich des Volumenfehlers. Dieser Volumenwert und die ermittelte Masse lassen die Dichte $\rho = M/V$ errechnen.

VEREINIGTE VON DER ERGÄNZUNG

UNSORTED	SORTED	DIF ²	MDR
1	2444,202	14	24 41,91
2	2443,000	19	24 42,21
3	2443,901	9	24 43,37
4	2444,799	13	24 43,49
5	2443,373	8	24 43,50
6	2443,014	0	24 43,61
7	2444,210	11	24 43,82
8	2444,114	2	24 43,80
9	2444,291	10	24 44,09
10	2444,069	10	24 44,06
11	2443,034	0	24 44,11
12	2444,441	17	24 44,20
13	2443,453	1	24 44,20
14	2441,909	7	24 44,22
15	2442,209	10	24 44,27
16	2444,260	0	24 44,29
17	2444,196	12	24 44,44
18	2444,049	19	24 44,57
19	2444,960	4	24 44,70

Abb. 5: Ergebnisprotokoll mit graphischer Übersichtsauswertung

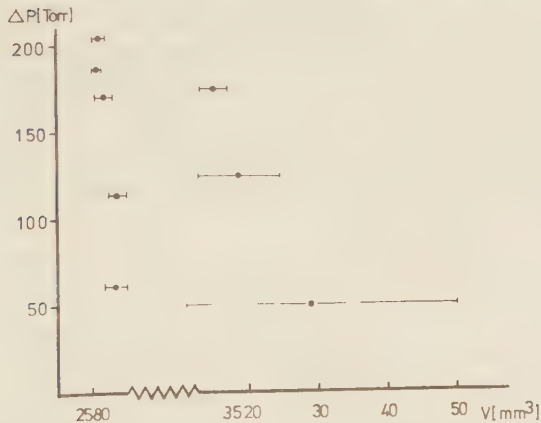


Abb. 6: Standardfehler (mm^3) der Volumensmessung im Abhängigkeit von der Meßdruckdifferenz ΔP , bei Füllgrad 80% (—●—) und bei Leervolumen (—○—)

1.9 Fehlerbetrachtung

Die Vielzahl der Meßwerte und geeichten Parametern ergibt, daß es nicht sinnvoll ist, eine Fehlerbetrachtung deduktiv vorzunehmen, da selbst Fehlerfortpflanzung von wahrscheinlichen Standardabweichungen kein reales Ergebnis lieferte. Zudem bietet sich über Messungen mit Eichvolumina in Gestalt präzessionsgefertigter Stahlzylinder unterschiedlicher Größe (siehe auch S. 21) eine sehr gute Möglichkeit, Rezipientenvolumina und Fehlerabweichung bei verschiedenen Füllungsgraden und bei verschiedenen Meßdruckdifferenzen ($P_2 - P_1$) zu ermitteln.

Die Reproduzierbarkeit von Volumenwerten wird in erster Linie vom Füllungsgrad des Probenbehälters und von der Druckdifferenz ($P_2 - P_1$), ΔP , die zwischen Messung I und Messung II besteht, bestimmt; wobei sich wiederum die erstgenannte Fehlerquelle als die einflußreichere erweist.

Zur Untersuchung des Fehlereinflusses, der von unterschiedlichen Druckdifferenzen ΔP rührt, wurden eine Reihe von Eichmessungen bei leerem Rezipientenvolumen und bei 80%iger Füllung vorgenommen. Für beide Füllungsgrade wurde das Ergebnis in Abb. 6 dargestellt. Generell ergab sich mit sinkendem ΔP ein Anstieg der Standardabweichung σ . Diese Fehlergröße wurde hier und im folgenden zunächst als Volumenfehler in Kubikmillimetern errechnet und dann prozentual auf das Volumen des Probenbehälters von ca. 1000 mm^3 bezogen (in Wirklichkeit ist dieser Wert die eigentliche Standardabweichung für das errechnete Rezipientenvolumen V_x , das mit [Gesamtvolumen - Probenvolumen] - d.h. [$3390,5 - \text{max. } 1000 \text{ mm}^3$] - merklich größer ist als das als Bezugsgröße verwendete Probenvolumen!). Bemerkenswert als Beobachtung erscheint noch, daß das mittlere Volumen $\bar{V}_x$ mit abnehmender Druckdifferenz zu höheren Werten tendiert. Möglicherweise sind dies Andeutungen von einem schwachen adiabathischen Effekt und/oder nicht idealem Gas-

verhalten.

Für die Festlegung der Meßgenauigkeit in Abhängigkeit vom Füllungsgrad des Probenbehälters resultiert aus obigen Untersuchungen, diese nur bei relativ hohen Differenzdrücken ΔP , d.h. etwa zwischen 180 und 230 Torr, vorzunehmen. Die Ergebnisse, die mittels der bereits beschriebenen Eichvolumina (siehe oben S. 21) erzielt wurden, lassen auch bei konstant hoher Druckdifferenz ΔP deutlich eine Genauigkeitssteigerung mit steigendem Füllungsgrad erkennen. Die maximale Genauigkeit bei relativ hoher Druckdifferenz ΔP und hohen Füllungsgrad (maximal ca. 95%) ist bei dem beschriebenen Gerät mit einer Standardabweichung von $0,5 \text{ mm}^3$ bzw. 0,05% erreicht. Daraus ergibt sich als Meßforderung, Volumenbestimmungen V_x , insbesondere aber die Eichung des Rezipientenvolumens V_{x_0} , nur bei maximal möglichem Füllungsgrad vorzunehmen. Aus diesem Grund ist es auch unbedingt erforderlich, von der Probe nicht eingenommenes Probenbehältervolumen mittels Füllkörper zu eliminieren. Trotz dieser Maßnahme ergibt sich in der Regel für die Meßproben aufgrund ihrer pulvrigen Konsistenz nur ein Füllungsgrad von 45 - 85%, sodaß die mögliche volle Meßgenauigkeit nicht ausgenützt werden kann. Nichts destoweniger ist - wie auch aus Abb. 6 hervorgeht - bei sorgfältigem Messen mit diesem Densitometer, dann noch eine Standardabweichung von maximal 0,1% zu erreichen.

2. Röntgenapparatur und Filmvermessung

Die röntgenographische Untersuchung der Proben erfolgte mittels einer Pulverkamera von Typ Guinier de Wolf (Firma Enraf-Nonius) mit einem Kameraradius $r = 57,4$ mm. Vereinzelt wurde für spezielle Untersuchungen eine gleichdimensionierte Guinierkamera in der von JAGODZINSKI u. HOFMANN (1955) modifizierten Version verwendet.

Als Strahlungsquelle diente eine Kupferröhre mit einer mittleren Betriebsleistung von 800 Watt (20 mA, 40 KV). Zur Berechnung der Gitterparameter wurde der gemittelte Wellenlängenwert von $\text{Cu}_K \alpha_{1,2}$ von $\lambda = 1539$ (Å) verwendet.

Die Vermessung der Pulverpräparatreflexe erfolgte vermittels von SnO_2 als Eichsubstanz (SCHRÖCKE, 1959). Das benutzte Meßmikroskop (Grobablesung über Glasmaßstab; Feinablesung mittels Mikrometer) erlaubte eine Ablesegenauigkeit von $\pm 0,01$ mm. Bezüglich der reproduzierbaren Messung der Linienabstände ist bei günstiger Lage zu Eichlinien eine Genauigkeit von $\pm 0,02$ mm erreichbar. Berechnung der interessierenden Gitterdaten erfolgte über ein Rechenprogramm (siehe unten).

3. Rechenprogramme

Für die routinemäßige Auswertung von vermessenen Präparatfilmen und Densitometermessungen wurden zwei Rechenprogramme erstellt. Darüber hinaus fand bei der Eichung des Densitometers eine Verfeinerungs- und Näherungsprogramm Verwendung.

Bei der Berechnung von Kristallgitterparametern werden nach Ermittlung des Beugungswinkels θ anhand von Eichsubstanzwerten zunächst die d-Werte über die Bragg-Beziehung ($2d =$

$\lambda \sin \theta$) bestimmt. Nach Protokollierung von Messwerten, Beugungswinkel θ und d-Werten können bei bekannter Reflexindizierung in entsprechenden Unterprogrammblöcken für den kubischen, tetragonalen oder rhombischen Fall die Gitterkonstanten und das Elementarzellvolumen ermittelt werden.

Das Densitometerprogramm benützt die auf S.28 gegebene Beziehung (1). Nach einer Protokollierung von Meßwerten und Zwischenergebnissen wird das Endergebnis einer Meßreihe in einer größensortierten und halbgraphisch ausgewerteten Übersicht (siehe S. 31) dargestellt. Mittelwert- und Fehlerberechnung werden nach Berücksichtigung eventueller grober Meßfehler per Hand erledigt.

4. Öfen und Temperaturmessung

4.1. Die Rohröfen

Zur Temperaturbehandlung der Proben wurden Rohröfen mit horizontal liegendem Keramikrohr (geringe Thermik !) benutzt. Prinzipielle Apparaturanordnung einschließlich der Temperaturmessung wurde bereits von TRUMM (1967) ausführlich dargestellt, so daß sich hier auf eine knappe Übersicht über Aufbau und Temperaturverhalten der Rohröfen in Abb. 7 beschränkt werden kann.

4.2. Temperaturkonstanz

Um eine gute Temperaturkonstanz sowohl über eine kurze Regelperiode wie auch über lange Zeiten zu erzielen, wurde eine sogenannte Grundlast-Hauptlast-Schaltung verwendet. Der Temperatur-Sollwert ergibt sich als Mittel zwischen Hauptlast

K E R A M I K - R O H R O F E N (max.Temp.: 1200°C)	
Rohrmaterial	Heizrohr, 500 x 50 x 40 mm, mit Gewinde: 2,5 mm Steigung, Masse HG 1. Außenrohr 120 x 65 x 55 mm Masse H; 2. Außenrohr 500 x 80 x 70 mm Masse H (s.u.)
Heizdraht	Kantal Leg Al, $\varnothing$ 1,25 mm, 1,24 Q/m, max.Temp.: 1600°C, Länge 26,4 m
Leistungsaufnahme (Vollast)	1500 W bei 220 V und 6,8 A, R 32,2
Temperaturgrad.	Ofenmitte-60 mm:dT=0°C, 60-100 mm:dT=5°C
Ofentemperatur	Sollwert = (Hauptlast + Grundlast)/2; Grundlast 0,8 Hauptlast; (s.u.)

Tab.III: Technische Daten der benützten Rohröfen

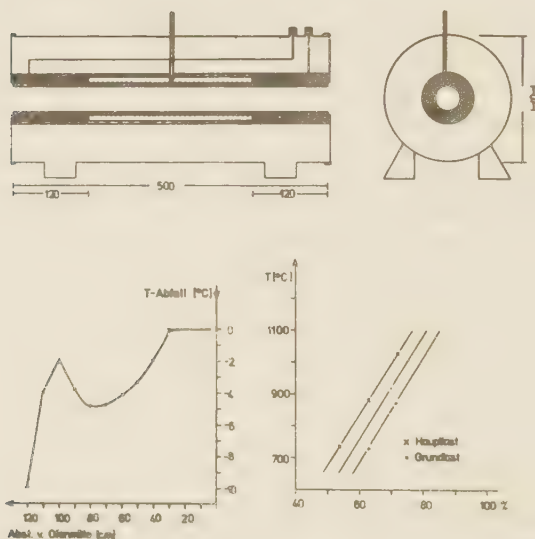


Abb. 7: oben: Rohröfen mit horizontalem Keramikeinsatz
unten links: Temperatur-Abfall v.d.Ofenmitte aus gemessen
unten rechts: Sollwert d.Ofentemperatur aus gemittelter Haupt- und Grundlast

und Grundlast, die eine um etwa 20% niedrigere Leistungsaufnahme hat (vergl. Abb. 7; unten rechts). Die eigentliche Regelung erfolgt durch einen Meßwerkregler mit induktivem Abgriff (Fa. Hartmann & Braun; Typ Indin 192). Aufgrund einer thermischen Zweipunktrückführung RTM_1 erhält der Meßwerkregler das Zeitverhalten eines PID-Reglers, d.h. das Pendeln der Regelgröße der Temperatur um ihren Sollwert während einer kurzen Regelperiode wird vernachlässigbar klein.

Bei Langzeitkontrollen über 12 Stunden ergaben sich für

$$700^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C} \quad \text{und für} \quad 1200^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$$

4.3 Temperaturmessung

Temperaturmessung und Steuerung des Regelkreises geschieht mittels Pt / PtRd - Thermoelemente des Typs EL 18. Bei nur 30 - 50% der Thermospannung eines DIN-Elementes haben die EL 18 Elemente den Vorteil, daß man ohne definierte Vergleichsstelle auskommt. Da diese Elemente zwischen 0° und 40°C eine praktisch konstante Thermospannung liefern, ist nur eine geschätzte Korrektur nötig. Bei einer Temperatur der Bezugstelle von $20 \pm 10^{\circ}\text{C}$ beträgt der Fehler für

$$700^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \text{und für} \quad 1200^{\circ} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$$

Zur Kontrolle der benützten Meßelemente wurden diese von Zeit zu Zeit mit einem von der Physikal. Technischen Bundesanstalt (Braunschweig) geeichten Thermoelement verglichen. Die Abweichungen lagen mit $\pm 2^{\circ}\text{C}$ innerhalb der durch Eichfehler und Registrierfehler (siehe unten) gegebenen Fehlergrenze.

Registrierfehler

Der zur Temperaturmessung und -registrierung benützte Kompensationsschreiber vom Typ Polycomp in Verbindung mit einem Verstärkerschrank Typ DTA Universal (Fa. Hartmann & Braun) erlaubt für die nicht kompensierte Restspannung eine sehr ge-

naue Messung. Der zu veranschlagende Teilfehler liegt unter $0,5^{\circ}\text{C}$.

Der Gesamtfehler

in der Temperaturmessung ergibt sich als Summe aus den Teilfehlern, die zur Übersicht in Tab. IV zusammengestellt sind:

Fehlerart	dT bei 700°C	dT bei 1200°C
Temperaturkonstanz	0,5	1,0
Vergleichsstelle	0,2	0,1
Temperaturmessung	0,5	0,5
Thermoelement Eichung	1,6	2,0
Ablesegenauigkeit (Registrierung, Tabelle)	0,5	0,5
Gesamtfehler	$\pm 3,3^{\circ}\text{C}$	$\pm 4,1^{\circ}\text{C}$

Tab. IV: Zusammenstellung der in die Temperaturmessung eingehenden Teilfehler

Als Gesamtfehler wird $\pm 5^{\circ}\text{C}$ angegeben. Etwaige Fehler, die durch einen Temperaturgradienten im Ofen auftreten, sollen darin enthalten sein.

C. UNTERSUCHUNGEN ZU DEN EXPERIMENTELLEN GRUNDLAGEN

1. Ausgangssubstanzen

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der Proben im untersuchten System wurden folgende Verbindungen benötigt: NbO_2 , Nb_2O_5 , UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 und UO_3 (siehe Abb. 8). Teils zur direkten Verwendung, teils zur Weiterverarbeitung, wurden von der Fa. Merck (Darmstadt) folgende p.a.-Substanzen bezogen: Niobium (Nb), Niobiumpentoxid (Nb_2O_5), Uranspäne (U), Urandioxid (UO_2), Triuraniumoctoxid (U_3O_8) und Uranylнитrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Direkte Verwendung für die Untersuchungen konnten davon lediglich Nb_2O_5 und U_3O_8 finden. Eine röntgenographische Kontrolle bei Zimmertemperatur und nach Temperung bei 1100°C an Luft ergab für U_3O_8 keine Veränderung des rhombischen Liniendiagramms; bei Nb_2O_5 wurde nur der Modifikationswechsel in die Hochtemperaturphase beobachtet. Die übrigen benötigten Oxide mußten hergestellt werden.

Das tetragonale NbO_2 (Rutilstruktur) wurde gemäß der Reaktion: $\text{Nb} + 2\text{Nb}_2\text{O}_5 = 5\text{NbO}_2$ bei 1100°C in geschlossenen Quarzglasampullen hergestellt.

Urantrioxid (UO_3), das bereits weit unterhalb der Arbeitstemperaturen von 800 bis 1100°C thermisch dissoziiert, aber als Erzeuger von hohen Sauerstoff-Partialdrücken von Wichtigkeit war, wurde aus Uranylнитrat gewonnen (HOEKSTRA u. SIEGL, 1961). Um die gewünschte gelbe γ -Modifikation zu erhalten, erwies sich am günstigsten, zuerst das Nitrat bei Schmelztemperatur abzurauchen. Sodann wurde das dabei entstandene orangerote, röntgenamorphe Zwischenprodukt ($\alpha\text{-UO}_3$?) unter ca. 8 atm Sauerstoffdruck bei 600°C in einem Autoklaven getempert. Eine röntgenographische Überprüfung des kristalli-

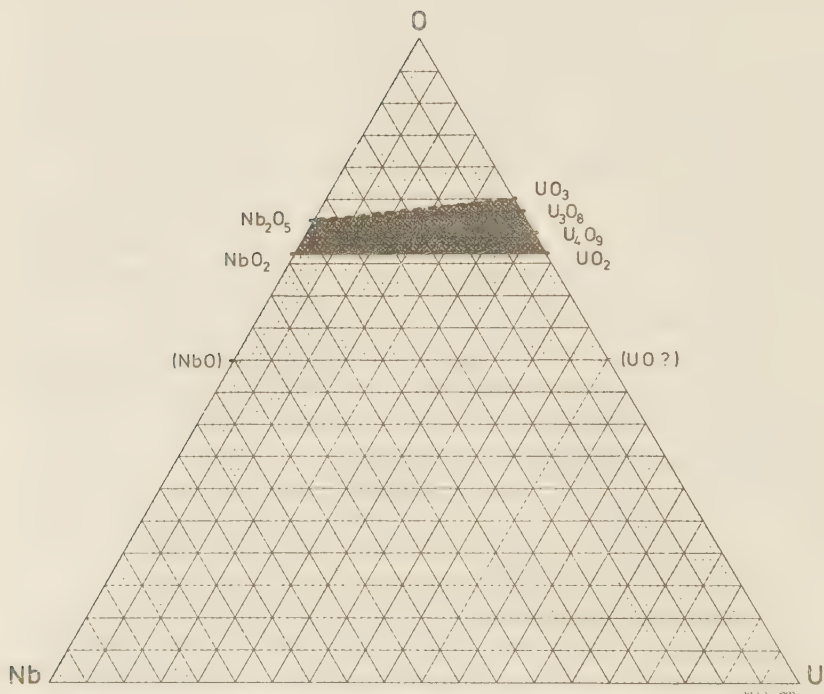
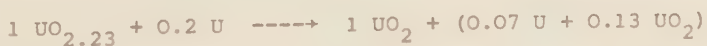


Abb. 8: Der untersuchte Bereich des Systems
U-Nb-O mit den als Ausgangssubstanzen
benutzten Oxiden

nen Endprodukts bestätigte die Angaben der ASTM-Karte Nr.12 616.

Die weitaus größten Schwierigkeiten bot die Herstellung von stöchiometrischem UO_2 . Eine röntgenographische Kontrolle des käuflich erworbenen schwarzen UO_2 -Pulvers zeigte zwar bei Zimmertemperatur das zu erwartende kubische Beugungsbild (Flußspatstruktur), doch bereits eine Temperaturbehandlung bei 400°C in geschlossenen Quarzglasampullen ergab ein heterogenes Phasenbild von UO_2 und dem isotypen U_4O_9 . Eine genaue Überprüfung der Arbeitsbedingungen - Spülen der probenhaltigen Quarzglasampullen mit Stickstoff vor und während des Evakuierens, Tempern der Proben in Platinkapseln - führten zum Schluß, daß die Oxidation während der Temperaturbehandlung auf adsorbtiv an die feinpulvrige Substanz gebundenen Sauerstoff zurückgeführt werden muß. Gravimetrische Bestimmungen des Sauerstoffgehaltes über die Oxidation zu U_3O_8 an sechs Proben bestätigte die Annahme und ergab als Bruttozusammensetzung $\text{UO}_{2.235 \pm 0.0025}$. Die notwendig gewordene Reduktion auf die stöchiometrische Zusammensetzung wurde mit elementarem Uran im Überschuß auf dem Weg der Gasreaktion:



in großen Quarzglasampullen bewerkstelligt. Da nach AITKEN et al. (1965) eine Hypostöchiometrie von UO_2 erst überhalb 1700°C eintritt, wurde aus Gründen der Reaktionsgeschwindigkeit bei 1100°C gearbeitet. Der zunächst auffallende Befund dieser Reaktion ist, daß im Gegensatz zu der Ausgangssubstanz das reduzierte Oxid nicht schwarz sondern braun (!) ist. Die nachfolgende gravimetrischen Sauerstoffbestimmungen an mehreren Proben ergaben als Mittelwert $\text{UO}_{2.02}$. Die Ursache dieser geringen Abweichung von der Stöchiometrie ist wohl energetischer Natur. Nach ANDERSON (1970) liegt das Minimum der freien Enthalpie für UO_2 bei 1000°C bei etwa $\text{UO}_{2.05}$ und verschiebt sich mit steigender Temperatur zum stöchiometrischen Punkt.

U_4O_9 kann aus der Mischreaktion zwischen UO_2 und U_3O_8 gewonnen werden. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde zur Herstellung von Proben stets von dem nichtstöchiometrischen $UO_{2.23}$ ausgegangen und das geringe Sauerstoffdefizit rechnerisch berücksichtigt.

2. Die Probenherstellung

Die folgende Beschreibung der Herstellung von Proben schildert kurz das generelle Verfahren. Methodisch wichtige Einzelheiten werden nur dann beschrieben, falls diese nicht bei den nachfolgenden Detailkapiteln berücksichtigt wurden.

Die berechneten und eingewogenen Probenmengen wurden in einer Reibschale gut durchmischt, in einer Presse mit ca. 500 Kp zu Tabletten gepreßt und anschließend in evakuierte (ca. 10^{-4} atm) Quarzglasampullen eingeschmolzen, um den Ablauf der Reaktion unter dem eigenen Dampfdruck zu garantieren.

(Die Wandstärke der verwendeten Quarzglasrohre betrug i.a. 0,8 - 1,2 mm bei wechselnden lichten Weiten von 2 - 6 mm. Lediglich bei Proben mit UO_3 als Mischkomponente waren Wandstärken von 2,0 - 2,5 mm erforderlich.)

Die Temperaturbehandlung der Proben erfolgte in Keramikrohröfen bei 800, 900, 1000 und 1100°C. Die Reaktionszeiten bei den verschiedenen Temperaturen betrugen:

1100°C: 12 h

1000°C: 24 h

900°C: 48 h

800°C: 96 h

Nach Ablauf der jeweils entsprechenden Temperungszeit wurden die Proben für die anschließenden röntgenographischen und teilweise auch densitometrischen Untersuchungen möglichst rasch abgekühlt, um das Hochtemperaturgleichgewicht zu fixieren.

3. Berechnung der Probenzusammensetzung

Als Berechnungsgrundlage dienten die auf ein Metallatom, d.h. auf Me_1O normierten Molgewichte der Ausgangsverbindungen NbO_2 , $NbO_{2.5}$, UO_2 , $UO_{2.23}$, $UO_{2.66}$, UO_3 und einiger Mischungen, wie z.B. $U_{0.5}Nb_{0.5}O_{2.12}$, $U_{0.25}Nb_{0.75}O_{2.54}$. Für eine erste isotherme Übersicht über die Phasenkoexistenzen wurden binäre Schnitte zunächst stets in Konzentrationsabständen von 10 Molprozent untersucht. Fallweise wurden dann die Mischungsabstände systematisch bis auf 2 Mol% verkleinert. Gleichermaßen gezielt wurden meist ternäre Mischungen plaziert.

Die Berechnung der Komponentenmenge einer binären Mischung erfolgt über die Molenbruchbeziehung

$$x_b = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{wobei } n_A + n_B = 1$$

Ternäre Mischungen werden über die Beziehung

$$x_t = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} \quad \text{wobei } n_A + n_B + n_C = 1$$

ermittelt.

Da eine Probe aus Verbindungen oder heterogenen Mischungen als Komponenten hergestellt wird, muß die Größe des Konzentrationsanteiles der jeweiligen Elementkomponente des Dreistoffsystems graphisch, oder genauer rechnerisch ermittelt werden. Umgekehrt erfordert das gezielte Plazieren einer Probe eine exakte Berechnung aus den nächsten Randkomponenten.

Für eine genaue rechnerische Ermittlung der Komponentenanteile einer Probemischung bietet ein analytisch geometrisches Ver-

fahren einen bequemen Weg:

Aus Gründen einer günstigen rechnerischen Darstellungsmöglichkeit wird hierzu das gleichseitige Konzentrationsdreieck mit einer Ecke in den Ursprung eines rechtwinkligen Koordinatensystems eingepaßt, so daß sich folgende Dreieckskoordinaten ergeben (siehe Abb. 9):

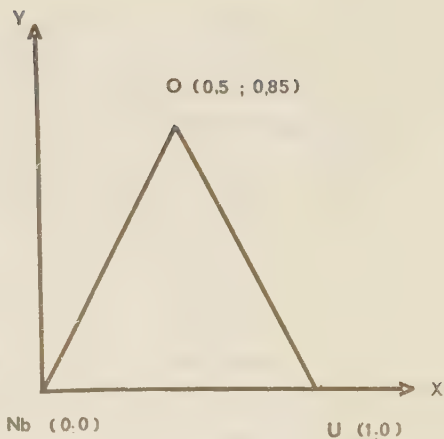


Abb. 9: Berechnungsschema der ternären Komponentenkonzentration im rechtwinkligen Kd-System

Nb (0 ; 0) bei der Konzentration 1 Mol Niob
 U (1 ; 0) bei der Konzentration 1 Mol Uran
 O (0,5 ; 0,85) bei der Konzentration 0,5 Mol Sauerstoff

Da bei den Metallkomponenten die gegenseitige Konzentrationsabhängigkeit über die einfache Summenbeziehung

$$n_{Nb} + n_U = 1 \quad \text{bzw.} \quad n_{Nb} = 1 - n_U$$

gegeben ist, genügt es, für die Konzentrationsbestimmung einer Probenmischung eine Metallkonzentration und den Sauerstoffgehalt zu kennen. Letzterer ergibt sich aus dem Wert der y-Koordinate multipliziert mit dem Faktor 1,175

$$[O] = 1,175 \cdot y$$

3.1 Berechnung der Elementkonzentration einer Probenmischung

Bei gegebenen Probekoordinaten $(x_o; y_o)$ ergibt sich zunächst aus dem mit dem Faktor 1,175 multiplizierten Ordinatenwert der Sauerstoffgehalt $[O]$. Der geometrische Ort konstanten U/Nb-Verhältnisses ist durch die zwei Punkte Pr $(x_o; y_o)$ und O $(0,5; 0,85)$ als Geradengleichung bestimmt:

$$(1) \quad \frac{y - 0,85}{y_o - 0,85} = \frac{x - 0,5}{x_o - 0,5}$$

Der rein binäre Schnitt ^{x/} U - Nb ist geometrisch durch die Gerade

$$(2) \quad y = 0$$

charakterisiert. Bei expliziter Darstellung der Gleichung (1) für die Metallkonzentration x mit

$$x = \frac{(y - 0,85) \cdot (x_o - 0,50)}{y_o - 0,85} + 0,5$$

ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden (1) und (2)

$$x = \frac{-0,85 (x_o - 0,50)}{y_o - 0,85} + 0,5$$

^{x/} Im folgenden wird unterschieden:

- a) rein binäre Konzentrationsschnitte zwischen den Elementen und binären Randverbindungen
- b) teils reinbinären, teils pseudobinären Konzentrations-schnitte zwischen Elementen oder Komponenten durch das ternäre Konzentrationsfeld und
- c) ternären Mischungen mit beliebigen Komponenten als Ausgangssubstanzen.

und durch Einsetzen der x_o -Koordinate direkt die U-Konzentration bzw. mit $(1 - x)$ die Nb-Konzentration.

Damit setzt sich die Probe $(x_o; y_o)$ aus folgenden Molzahlen zusammen:

$$U \left(\frac{-0,85(x_o - 0,50)}{y_o - 0,85} + 0,50 \right) Nb \left(1 - \frac{0,85(x_o - 0,50)}{y_o - 0,85} + 50 \right) {}^O_{1,175 \cdot y_o}$$

In der normierten Schreibweise $Me_1 O_x$ entspricht dies:

$$\begin{matrix} U & Nb & \cdot & O \\ a & 1-a & & \end{matrix} \frac{1,175 y_o}{1 + 1,175 \cdot y_o}$$

3.2 Berechnung der Konzentrationen der nächsten Randverbindungen einer Probenmischung

Bei gegebenen Probenkoordinaten $(x_o; y_o)$ ist wiederum der Sauerstoffgehalt mit

$$[O] = 1,175 \cdot y_o$$

und als geometrischer Ort konstanten U/Nb-Verhältnisses die Gleichung (1) bekannt

$$x = \frac{(y - 0,85) \cdot (x_o - 0,50)}{(y_o - 0,85)} + 0,50$$

Falls die betrachtete ternäre Probe nicht zufällig auf einem binären Schnitt zwischen zwei Randkomponenten liegt, muß die

Konzentrationsberechnung der Ausgangskomponenten durch etappenweises Umrechnen über u.U. mehrere binäre Mischreihen erfolgen. Dieser Vorgang sei an einem einfachen Beispiel, in Abb. 10 schematisch dargestellt, kurz erläutert:

Zunächst werden die Gleichungen der Geraden RK1 - RK2 und RK3 - RK4 aufgestellt:

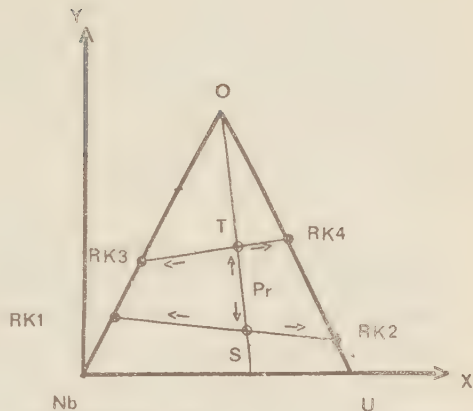


Abb. 10: Berechnungsschema für Ermittlung der nächsten Randverbindungen einer Probenmischung

$$(3) \quad \frac{Y - Y_1}{Y_2 - Y_1} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \quad \text{für RK1-RK2 und}$$

$$(4) \quad \frac{Y - Y_3}{Y_4 - Y_3} = \frac{x - x_3}{x_4 - x_3} \quad \text{für RK3-RK4}$$

Sodann werden die Schnittpunkte S (x_s ; y_s) und T (x_t ; y_t) mit Gleichung (1) festgestellt.

Beide Mischungen, S und T, weisen das gleiche U/Nb-Verhältnis aber einen aus den Ordinatenwerten ersichtlichen, unterschiedlichen Sauerstoffgehalt auf. Das Teilverhältnis λ der Ordinatenwerte zwischen $\overline{\text{Pr-S}}$ und $\overline{\text{Pr-T}}$

$$\lambda = \frac{y_o - y_s}{y_t - y_o}$$

ergibt das zur Herstellung von Pr nötige Molverhältnis von S und T.

4. Fehlerbetrachtung

Der Fehler, der zwischen errechneter und tatsächlicher Bruttozusammensetzung einer Probe besteht, ist häufig zusammengesetzter Natur und bei verschiedener Größe der Anteile gegenseitig unabhängig. Die Grenzen verlässlicher Zusammensetzungsangaben mehrkomponentiger Mischungen sind einerseits von der Genauigkeit der Analysenmethode, andererseits von der Summe der systematischen und zufälligen Fehler bei der Herstellung der Probe gegeben.

Die Untersuchungen im bearbeiteten Dreistoffsystem basieren auf dem makroskopischen Befund von Pulverlinien im Röntgendiagramm. Der Genauigkeitsbereich, der sich bei der Festlegung einer homogenen Phase dabei ergibt, ist ± 2 Mol%. Diese Fehlerangabe betrifft jedoch nur das U/Nb-Verhältnis einer Probe; der Sauerstoffgehalt ist röntgenographisch nicht direkt faßbar. Abgesehen von einem Einwaage- und Mischfehler (s.u.) wird eine diesbezügliche Genauigkeitsangabe noch zusätzlich erschwert durch den Umstand, daß sich ein weiterer Fehler im Sauerstoffgehalt einer Probe einstellen kann (siehe S. 57), falls der in der Probenampulle enthaltene restliche Sauerstoff nicht ausreichen sollte, den von der Reaktionstemperatur abhängigen Partialdruck einzustellen, oder falls der restliche Sauerstoff in der Gasphase eine Oxidation der Probe bewirkt. Deshalb sind, abgesehen von dem stets auftretenden Einwaage- und Mischfehler, Größe des Partialdruckes der Probe und/oder Füllungsgrad der Probenampulle in die Fehlerüberlegung mit einzubeziehen, um den maximal möglichen Fehler mittels entsprechender Vorkehrungen (z.B. größere Mengeneinwaage, ge-

steigerte Wägegenauigkeit, geringerer Mischfehler, großer Füllungsgrad der Quarzglasampullen) unter der röntgenographisch vorgegebenen Genauigkeitsgrenze von $\pm 2 \text{ Mol\%}$ zu halten.

4.1 Einwaage- und Mischfehler

Die Gesamtmenge einer Probe betrug - abgesehen von den zu Dichtemessungen benötigten größeren Mengen - i.a. zwischen 1 bis 0,2 gr. Die Wägegenauigkeit pro Komponente belief sich auf mindestens 0,1 mg.

Die einzuwiegende Menge für eine binäre Mischung wurde stets so abgestimmt, daß die kleine Komponente nicht weniger als 50 mg betrug. Für ternäre Mischungen kamen meist - aus Gründen größerer Fehlersummen s.u. - etwa die doppelte Menge für die kleinste Komponente zur Einwaage.

4.1.1 Fehlerberechnung für binäre Systeme

Der Fehler binärer Systeme bemittelt sich aus dem relativen Fehler $\Delta x/x$ der Molenbruchbestimmung. Der Fehlerbetrag $|\Delta x|$ ergibt sich aus der partiellen Ableitung nach den Komponenten des Molenbruchs

$$(1) \quad x = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{mit}$$

$$(2) \quad |\Delta x| = \left| \frac{\partial x}{\partial n_A} \Delta n_A \right| + \left| \frac{\partial x}{\partial n_B} \Delta n_B \right|$$

$$= \left| \frac{n_B \cdot \Delta A}{(n_A + n_B)^2} \right| + \left| \frac{-n_A \cdot \Delta B}{(n_A + n_B)^2} \right|$$

Wie das Ergebnis zeigt, geht erwartungsgemäß bei der Betrags-
summe der bei der kleinsten Komponente entstandene Fehler am
stärksten ein.

Als Beispiel maximaler Fehlerträchtigkeit kann eine binäre
U-Nb-Oxidmischung vom Verhältnis 0,02/0,98 Mol betrachtet
werden. Das Verhalten der Molgewichte beträgt grob genähert
stets 1:2, sodaß sich als minimale Einwaage folgende Mengen
ergeben:

n_A : 0,02 Mol entsprechen $50 \pm 0,1$ mg Nb-Oxid

n_B : 0,98 Mol entsprechen $5000 \pm 0,1$ mg U-Oxid

Der relative Fehler pro Komponente:

$$\frac{0,1}{50} = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol}; \quad \frac{0,1}{5000} = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol};$$

Die Werte eingesetzt in obige Fehlerfortpflanzungsbeziehung:

$$(2a) \quad |\Delta x| = |0,98 \cdot 0,2 \cdot 10^{-2}| + |0,02 \cdot 0,2 \cdot 10^{-5}|$$

$$|\Delta x| \approx 0,002 \text{ [Mol]}$$

Ein zusätzlicher Fehler von $\approx 0,5$ mg Substanzverlust ist
- auch bei sehr sorgfältigen Arbeiten - beim Umfüllen vom
Wägegias in die Mischschale einzurechnen. Dieser relative
Fehler beträgt:

$$\text{für das Nb-Oxid: } 1/50 = 0,2 \cdot 10^{-1} \text{ [Mol]};$$

$$\text{für das U-Oxid: } 1/5000 = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ [Mol]}.$$

Dies bedeutet für das angeführte Beispiel einen erheblichen
Fehlerzuwachs, falls dieser Verlust ausschließlich zu Lasten
der kleinen Komponente geht. Während der bei der großen

Komponente verursachte Fehler nur gering ist (2b), beläuft sich der maximale Fehler für die kleine Komponente bei 50 mg Substanzmenge auf den merklichen Betrag (2c)

$$(2b) \quad \Delta x_{\text{max}} = 0,98 \cdot 0,2 \cdot 10^{-2} + 0,02 \cdot 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ [Mol]}$$

$$(2c) \quad \Delta x_{\text{max}} = 0,98 \cdot 0,2 \cdot 10^{-1} + 0,02 \cdot 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ [Mol]}$$

Wenngleich das Auftreten des maximalen Fehlers (2c) nicht sehr wahrscheinlich ist, so wurde doch dieser Wert aus Sicherheitsgründen als Richtwert eingeführt.

Der Fehler, der in binären Systemen, das sind rein binäre oder pseudobinäre Mischreihen, auftritt, ist univariant:

$$\Delta x = \Delta x_{\text{univ.}}$$

Im Falle eines rein binären Systems zwischen Elementkomponenten und/oder dazwischen befindlichen Randkomponenten gibt der Fehler Δx entweder die Abweichung im Verhältnis der Metallkomponenten U/Ne , $\Delta[\text{Me}]$, oder die Abweichung der Sauerstoffkomponente gegen die beiden Metallkomponenten, bzw. einfach den Fehler im Sauerstoffgehalt $\Delta[\text{O}]$, an.

$$\Delta x_{\text{univ.}} = \Delta[\text{Me}] \quad \text{oder}$$

$$\Delta x_{\text{univ.}} = \Delta[\text{O}]$$

Bei Konzentrationsanalysen von Elementmischreihen auf Elementverbindungen durch Gasanalyse sind diese je nach dem herrschenden Koexistenzprinzipien teils rein binär, teils pseudobinär. Der Fehler Δx derartiger Mischreihen ist je nach Schnittlage, aus unterschiedlich großen Teilanteilen, der Fehlerkomponenten $\Delta[\text{Me}]$ und $\Delta[\text{O}]$, zusammengesetzt, daß hier

der Fehler weiterhin univariant ist, ergibt sich jedoch aus der Tatsache, daß ein Teilfehler von anderen abhängt, was folgendermaßen beschrieben sei

$$\Delta x_{\text{univ.}} = (\Delta[\text{Me}] = f(\Delta[\text{O}]))$$

Eine numerische Berechnung der Teilfehler $\Delta[\text{Me}]$ und $\Delta[\text{O}]$ aus dem Fehler $\Delta x_{\text{univ.}}$ kann mittels ähnlichem analytisch geometrischen Verfahren erfolgen, wie dieses bereits bei den Zusammensetzungsberechnungen binärer Systeme (siehe S. 43) beschrieben wurde. I.a. ist jedoch eine auf vorwiegend graphischem Wege getroffene Fehlerabschätzung vollkommen ausreichend. Als der schnelleren und eleganteren Methode wurde ihr hier der Vorzug gegeben.

Dieses Verfahren sei in Abb. 11 an der ternären Mischung TMI, die auf dem binären Schnitt Nb-VI liegt, kurz erläutert. Die Reinkomponenten werden als stöchiometrisch betrachtet. Der Fehler Δx von TMI weist die Teilfehler $\Delta[\text{Me}]$ und $\Delta[\text{O}]$ auf, ist aber wegen ihrer gegenseitigen Abhängigkeit trotzdem univariant.

Der aus [20] beispielsweise ermittelte Fehlerbetrag von 0,02 Mol wird im geeigneten Maßstab - z.B. 5:1, d.h. 0,1 Mol zeichnerischer Fehlerbetrag entsprechen 0,02 Mol Realfehler - am Binärschnitt im Dreistofffeld eingezeichnet. Sodann wird dieser Gesamtfehler in die Teilfehler $\Delta[\text{Me}]$ und $\Delta[\text{O}]$ zerlegt:

- a) Die Fehlerkomponente $\Delta[\text{Me}]$ ergibt sich durch Projektion des Gesamtfehlers auf den Binärschnitt der Metallkomponenten (Nb-VI) entlang der Linien konstanten Metallverhältnisses.
- b) Die Komponente $\Delta[\text{O}]$ ermittelt sich aus der Projektion des Gesamtfehlers auf einen der beiden Me-O-Schnitte entlang Linien konstanten Sauerstoffgehaltes.

In einer tabellarischen Übersicht ergibt sich:

Mischung	Verhältnis der Reinkomponenten	$(UNb)_1 O_x$	$Me_{1-y} O_y$
T M 1	$Vl_{0.15} Nb_{0.85}$	$(U_{0.15} Nb_{0.85}) O_{0.49}$	$Me_{0.67} O_{0.33}$
Fehlerart	aus Bez.(1) ber. 1	graph.Darst. 5:1 Abb. 11	realer Fehler
$x_{univ.}$	0,020 [Mol]	0,10 [Mol]	
Me		0,10 [Mol]	0,020 [Mol]
O		0,15 [Mol]	0,030 [Mol]

Tab. V: Übersicht über die univarianten Teilfehler einer ternären Probemischung

4.12 Fehlerbetrachtung für ternäre Mischungen

Ein Abschätzen der Einwaage und Mischfehler ternärer Proben entsprechend der ternären Einwaageprozedur (siehe oben S. 43) ist nicht günstig. Da die interessierenden Angaben über die Teilfehler $\Delta[Me]$ und $\Delta[O]$ nicht ohne weiteres dann zu erhalten sind. Ursache hierfür ist ein divariantes Fehlerfeld. Dieses Fehlerfeld ergibt sich aus dem Einwaage- und Mischfehler von drei Komponenten und ist von einem in gewissen Grenzen voneinander unabhängigen Verhalten der univarianten Teilfehler $\Delta[Me]$ und $\Delta[O]$ charakterisiert. In abkürzender Formulierung sei gegeben:

$$\Delta x_{div.} = (\Delta[Me], \Delta[O]).$$

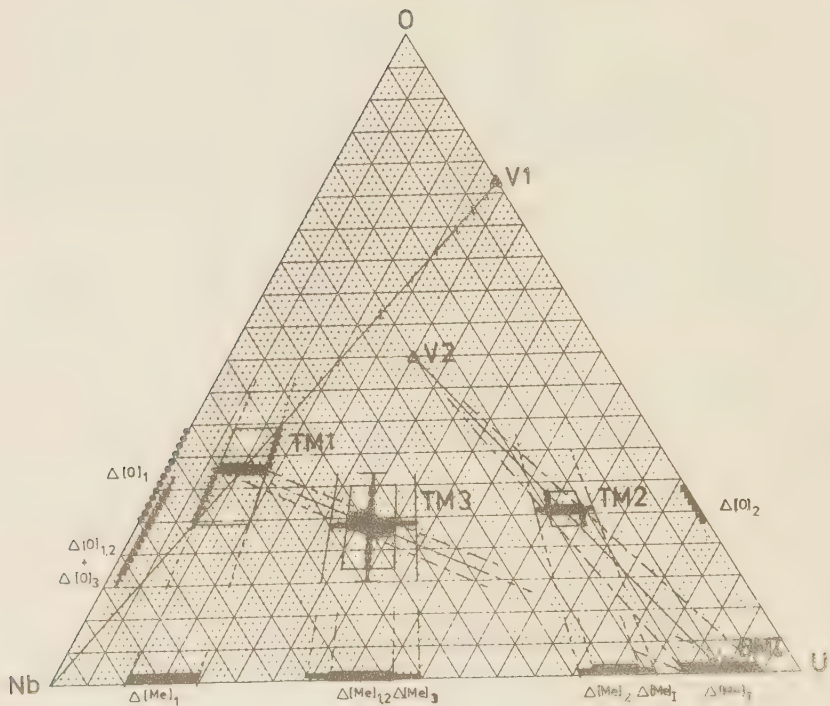


Abb. 11: Darstellung univarianter oder divarianter Teilfehler, die bei der Herstellung von binären oder ternären Probengemischen auftreten. Konzentrationsfehler im Sauerstoffgehalt O und Metallgehalt Me sind im Maßstab 5:1 wiedergegeben.

Die Darstellung des divarianten Einwaage- und Mischfehlers der fraglichen ternären Mischung folgt einer Einwaageprozedur über binäre Mischreihen aus

- a) Elementkomponenten oder stöchiometrischen Verbindungen und einer fehlerbehafteten binären oder ternären Mischung (siehe Abb. 11 TM2 und Tab. V, Beispiel 1) oder
- b) 2 binären und/oder ternären Mischungen (siehe Abb. 11 TM3 und Tab. V, Beispiel 2).

Auch bei der Darstellung der Fehler ternärer Mischungen kann auf eine Berechnung zugunsten des ausreichenden graphischen Verfahrens verzichtet werden.

Bei den in Abb. 11 dargestellten divarianten Fehlerfeldern ternärer Mischungen wurde - der einfacheren Demonstration halber - davon ausgegangen, daß jeder binäre Schnitt, der zur Herstellung einer ternären Mischung herangezogen wurde, mit dem gleichen Fehler von 0,02 Mol behaftet sei. Diese Fehlergröße, die im jeweiligen Konzentrationsschnitt im Maßstab 5:1 eingezeichnet wurde, hat sich aus der Beziehung (2c) errechnet und soll max. Einwaage + Mischfehler beinhalten. Das Ergebnis ist der maximal mögliche divariante Fehler. Dabei ergibt sich der jeweilige Teilfehler $\Delta[\text{Me}]$ bzw. $\Delta[\text{O}]$ des öfteren aus mehreren Fehlerbeträgen $\Delta[\text{Me}]_{1,2}\dots$ bzw. $\Delta[\text{O}]_{1,2}\dots$, je nach Anzahl der Binärschnitte, die zur Herstellung der ternären Probe nötig sind; vergl. z.B. TM1 mit TM3. Somit stellt sich der Gesamtfehler $\Delta x_{\text{div.}}$ zunächst als maximal möglicher Fehler dar:

$$\Delta x_{\text{div.}} = \Delta x_{\text{div.}}(\text{max})$$

$$\Delta x_{\text{div.}} = \sum_i [\text{Me}]_i \sum_i [\text{O}]_i$$

Jedoch ist das Auftreten dieses maximalen Fehlers nicht sehr wahrscheinlich; berücksichtigt man den Fehlerausgleich mittels

Beispiel 1

Mischung	Molverhältnis der Ausgangs- komponenten	Verhältnis der Metall- komponenten	Verhältnis von Metallkomponen- ten zu Sauerstoff	
T M 2	BM ₂ 0.65 V ₁ 0.35	(U _{0.765} Nb _{0.235}) [*] O _{0.486}	Me _{0.64}	O _{0.36}
Fehlerart	zugelassene Max. Fehler	graph. Dar- stellung 5:1	Maxim.	Standard- Fehler
$\Delta x_{\text{div.}}$	0,020 [Mol]	0,10 [Mol]		
$\Delta [\text{Me}]_2$)+		0,065		
$\Delta [\text{Me}]_3$)+		0,045		
$\Delta [\text{Me}]_{2/3}$		0,110	----> 0,022 [Mol]	0,016 [Mol]
$\Delta [\text{O}]_2$		0,055	----> 0,011 [Mol]	0,011 [Mol]
$\Delta [\text{O}]_3$		0,000		

Beispiel 2

Mischung	Molverhältnis der Ausgangs- komponenten	Verhältnis der Metall- komponenten	Verhältnis von Metallkomponen- ten zu Sauerstoff	
T M 3	BM ₂ 0.35 TM ₁ 0.65	(U _{0.41} Nb _{0.59}) [*] O _{0.31}	Me _{0.76}	O _{0.24}
Fehlerart	zugelassene Max. Fehler	graph. Dar- stellung 5:1	Maxim.	Standard- Fehler
$\Delta x_{\text{div.}}$	0,020 [Mol]	0,10 [Mol]		
$\Delta [\text{Me}]_{1,2}$)+		0,100		
$\Delta [\text{Me}]_3$)+		0,075		
$\Delta [\text{Me}]_{1,2/3}$		1,175	----> 0,035 [Mol]	0,025 [Mol]
$\Delta [\text{O}]_{1,2}$)+		0,13		
$\Delta [\text{O}]_3$)+		0,04		
$\Delta [\text{O}]_{1,2/3}$		0,17	----> 0,034 [Mol]	0,027 [Mol]

Tab. VI: Übersicht über die divarianten Teilfehler an zwei Beispielen ternärer Probenmischung

Des quadratischen Fehlerfortpflanzungsgesetzes für zufällige Fehler, das sich aus der linearen Fehlerfortpflanzungsbeziehung (2) ableitet, so folgt für einen divarianten Standard-Fehler

$$\Delta x_{\text{div.}} = \left(\sqrt{\sum_i [\text{Me}]_i^2} ; \sqrt{\sum_i [\text{O}]_i^2} \right)$$

Die Anwendung für zwei Beispiele von ternären Mischungen auf verschiedenen Reaktionsniveaus ist aus Abb. II und der Tabelle VI zu entnehmen.

Wie die Ergebnisse zeigen liegen die ermittelten Teilfehler der Mischungen TM3 und TM4 relativ hoch, d.h. die Überschreiten den vereinbarten Richtwert von 1,0% Mol. Dies bedeutet, daß die rechnerisch über die Beziehung (2) eingegangene Reinkomponenten Menge so lange vergrößert werden muß, bis der Betrag der maximalen Teilfehler unter diese vertretbare Größe gesunken ist (vergl. S.48).

4.1 Sauerstoff-Fehler durch Partialdruckänderungen

Bei der Fehleranalyse einer Probe zusätzlich ihren Sauerstoffgehalt kann zusätzlich der Sauerstoff- und Sauerstoffdruck als weiterer Fehler, der durch die Einbeziehung des Sauerstoffpartialdruckes über den zum Einbezugnahme vergleichender Probe bedingt ist, eine Rolle spielen. Dieser Fehler hängt von der Teil des Sauerstoffs in der Gasphase der Probenmenge sowie von Sauerstoffgehalt und Sauerstoffpartialdruck. Bei einem Partialdruck von einem Gramm pro Mol vorausgesetzten Fall kann der Teilfehler auf einen Wert von 0,001% überschätzt werden:

Mit n_g wird im folgenden der Sauerstoffanteil der Rest-

atmosphäre - gemessen in Molen - einer auf etwa 10^{-4} atm evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasampulle, vor der Einstellung des Reaktionsgleichgewichts zwischen Sauerstoffanteil in der Gasphase und dem der oxidischen Probe bezeichnet.

Für den Sauerstoffgehalt der Probe vor der Gleichgewichtsreaktion steht n_g ; nach Einstellen des Partialdrucks bei Reaktionsgleichgewicht n_g .

Aufgrund der beschränkten Größe der Probenampulle befinden sich in diesem Reaktionsraum sowohl von der kristallinen wie von der gasförmigen Phase nur Bruchteile eines Mols, d.h.

$$(1) \quad n_g < 1 \text{ wie auch } n_g < 1$$

Darüber hinaus kann i.a. angenommen werden, daß die feste Probe wesentlich mehr Sauerstoff als der Gasraum enthält:

$$(2) \quad n_g \gg n_g$$

Die vorliegende Sauerstoffmenge n_g in der abgeschlossenen Probenampulle ($V = \text{konst.}$) ist nach eingestellter Reaktionstemperatur T einem gewissen Partialdruck der Größe p_g aus, der proportional der Restmenge Sauerstoff ist:

$$(3) \quad n_g \approx p_g$$

Nach vorgegebener Partialdruck p_g der Sauerstoffatmosphäre muß bei Gleichgewichtseinstellung mit dem der Reaktionstemperatur entsprechenden Sauerstoff-Partialdruck der Probe p_g zur Übereinstimmung kommen, was mit einer Änderung des vorgegebenen Partialdrucks der Gasphase p_g , bzw. mit einer Änderung der darin befindlichen Sauerstoffmenge n_g um die Größe p_x bzw. n_x

verbunden ist. Das Druckgleichgewicht ist dann durch

$$(4) \quad P_g \pm P_x = P_s$$

und das Massengleichgewicht durch

$$(5) \quad n_g \pm n_x = n_s$$

charakterisiert, wobei entsprechend (3) die proprii, relativebeziehungen

$$(6) \quad P_g \pm P_x \sim n_g \pm n_x \quad \text{bzw.} \quad P_s \sim n_s$$

bestehen.

Die Einstellung des tauchstoffsattdruck-Gleichgewichtes geht stets zu Lasten der kristallinen Probe:

- a) Im Falle, daß der P_{0g} der Probe niedriger ist als der des Bestauchsystems, muß die Probe durch Aufnahme von tauchstoff der Menge n_x des "partiellen Überdruck" der Gasphase ausbauen;
- b) Wenn der Partialdruck der Gasphase über dem des Bestauchsystems liegt und der "relativen Sauerstoffkonzentration" bis Gleichgewicht erreicht ist, durch Sauerstoff-Abgabe seitens der Probe ausgeglichen werden. Vor allem hier besteht die Gefahr einer erheblichen Änderung der tauchstoffbruttokonzentration der Probe !

Aus Vorwissen und Daten von n. 100. bis 110. kann angenommen werden, Richtung und Ausmaß des Sauerstofftransportes bei Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Gasphase und kristalliner Probe festzustellen. Darüber hinaus sind hiermit gleichentz. kein qualitative Aussagen über Auswirkungen einer tauchstoff-

Gleichgewichtsreaktion möglich:

- 1) Bei Änderung des Sauerstoffgehalts der Probe um relativ viele Größenordnungen wird sich sowohl der Gesamtgehalt der Probe an Sauerstoff und damit wahrscheinlich auch der Partialdruck der Probe unkontrollierbar stark ändern.
- 2) Bei Änderungen um relativ wenige Größenordnungen wird die Probe im Sinne eines Puffers reagieren; lediglich dieses Verhalten ist im Hinblick auf Phasenuntersuchungen von Interesse.

Bei einer grob quantitativen Abschätzung des in der Probe auftretender Sauerstoff-Fehlers ist nun das Verhältnis zwischen Sauerstoffbruttogehalt der eingewogenen Probenmenge n_s und der bei der Reaktion zwischen Festkörper und Gasphase ausgetauschten Sauerstoffmenge n_x maßgebend. Für die experimentelle Methodik der Phasenuntersuchungen ist dabei entscheidend, daß die stets als Sauerstoff-Puffer reagierende Probe ihren bei der Einwaage vorgegebenen Sauerstoffgehalt nur innerhalb gewisser Toleranzen verändern darf. Als vertretbare Mengenverhältnisse $n_x : n_s$, wurde bei diesen Untersuchungen eine Änderung des Sauerstoffgehaltes der Probe erachtet, das heißt die Promille-Grenze überschreitet, d.h.

$$\frac{n_x}{n_s} = 10^{-3}$$

Die oben allgemein abgeleiteten Zusammenhänge sollen an einen Beispiel aus dem untersuchten System kurz erläutert werden:

Bei einem Volumen von $1,5 \text{ cm}^3$ ($r^2 \cdot \text{Länge} = 0,035 \cdot 4,0$) enthält eine auf 10^{-4} atm evakuierte und abgeschmolzene Ampulle ca. 10^{-8} Mol Sauerstoff unter dem Partialdruck von $2 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$.

Bei einer Arbeitstemperatur von 1100°C steigert sich der P_{O_2} auf etwa 10^{-4} atm , d.h. gemäß

$$(3) \quad n_g \approx P_g ; \quad 10^{-8} \text{ Mol O}_2(\text{G}) \approx 10^{-4} \text{ atm P}_{\text{O}_2}$$

Für die Probenmenge sei ein mittleres Molgewicht von 180 g und der chemischen Bruttozusammensetzung $\text{U}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_2$, die sehr geringe Masse von 0,1 g angenommen, was einem Gehalt von ca. $0.5 \cdot 10^{-3}$ Mol ergibt.

Das resultierende Molverhältnis zwischen dem Sauerstoff in der Gasphase und dem der kristallinen Probe beträgt in dem betrachteten Beispiel:

$$\frac{\text{O}_2(\text{G})}{\text{O}_2(\text{S})} = \frac{10^{-8}}{0,5 \cdot 10^{-3}} \sim \frac{1}{10^5}$$

womit die Annahmen (1) und (2) bestätigt sind.

Von entscheidender Bedautung ist nun der T-abhängige Sauerstoff-Partialdruck der untersuchten Probe. Für das bearbeitete Oxidsystem sind die Partialdruck-Gleichgewichte aus der einschlägigen Literatur in nachstehender Abb. 12 dargestellt.

In Anlehnung an einen relativ hohen Partialdruck eines der in Abb. 12 dargestellten Uran-Oxide, wird für die weitere Fehlerabschätzung ein Probenpartialdruck von ca. 10^{-2} atm O_2 angenommen.

Aus der Beziehung (4) errechnet sich als ungefährrer Partialdruck-Zuwachs, der bis zur Gleichgewichtseinstellung durch Proben-Sauerstoff, der in die Gasphase überwechselt, bedingt ist:

$$+ n_x \sim + 10^{-2} \text{ atm O}_2$$

Diese Partialdrucksteigerung beträgt etwa das 100-fache des

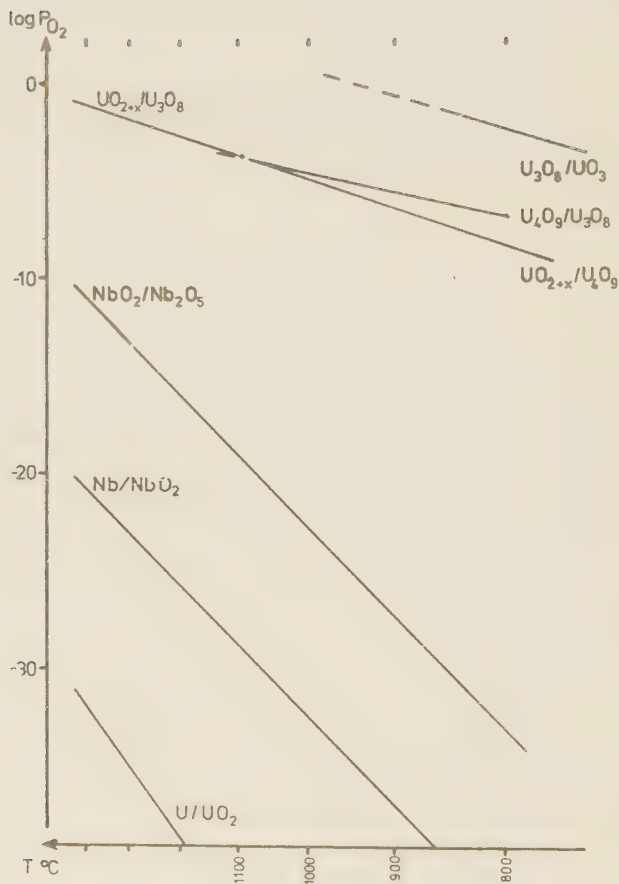


Abb. 12: Übersicht über die univarianten Sauerstoff-Partialdruckgleichgewichte im System U-Nb-O nach BLACKBURN (1958) CORDFUNKE et al. (1964) und KUBASCHEWSKI u. EVANS (1965)

ursprünglichen Druckwertes von 10^{-4} atm O_2 .

Infolge der Volumenkonstanz bedeutet dies wegen (3), daß die ursprüngliche Sauerstoffmenge in der Gasphase, n_g , von 10^{-8} auf 10^{-6} Mol zunimmt. Verglichen mit dem anfänglichen Sauerstoff-Gehalt n_s (10^{-3} Mol O_2) ergibt sich somit ein Verlust von etwa 0,1% nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes:

$$\frac{n_x}{n_{s_1}} = \frac{10^{-6}}{10^{-3}} = 10^{-3}$$

Damit ist gezeigt, daß sich hier die Probe noch als chemischer Puffer verhält.

Wie aus dieser Abschätzung hervorgeht, erübrigt sich für Oxide mit wesentlich niedrigerem Sauerstoff-Partialdruck bei ähnlichen experimentellen Bedingungen ein weiteres Beispiel einer Fehlerabschätzung.

Wie diese Fehlerabschätzung zeigt, ergibt sich der Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-2} atm als ungefähre Grenzwert für eine Kontrollabschätzung, die zu höheren Partialdrücken unumgänglich nötig ist, um möglicherweise schwerwiegende Fehlereinflüsse zu vermeiden.

Eine derartige Fehlersituation bestand im ternären Teilsystem $UO_{2.25}-NbO_{2.5}-UO_{2.66}$, wo zunächst nicht reproduzierbare Ergebnisse auftraten. Erst eine kontrollierende Abschätzung der Sauerstoff-Partialdruckverhältnisse und eine entsprechende Modifizierung der experimentellen Bedingungen reduzierte den Fehler unter die Grenze bedeutsamen Einflusses.

5. Untersuchungen zur Abschreckungsdauer von Quarzglasampullen

5.1 Versuchsanordnung und Durchführung

Da die Proben im untersuchten Oxidsystem je nach Temperungsverhalten und Untersuchungszweck in Quarzglasampullen sehr unterschiedlicher Dimensionierung hergestellt wurden, ergab sich infolge Fehlens einschlägiger Literaturhinweise die Notwendigkeit, einen kurzen Überblick über Abschreckungsvorgänge zu erstellen. Denn, abgesehen vom Füllungsgrad einer Probenampulle ist die Kühlrate beim Abschrecken der Probe von entscheidender Bedeutung für die Fixierung der Hochtemperaturgleichgewichts.

Die Untersuchung dieser Abkühlraten wurde in der unten dargestellten Versuchsanordnung (Abb. 13) vorgenommen. Die Temperaturmessung erfolgte dabei über ein zentrisch in die Probe eingebrachtes Thermoelement EL 18. Zur Simulation ähnlicher

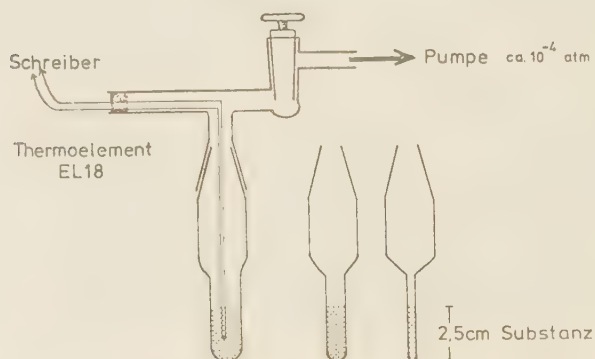


Abb. 13: Versuchsanordnung zur Untersuchung von Abkühlraten an Quarzglasampullen unterschiedlicher Dimensionierung

Druckverhältnisse, wie sie in einer realen Quarzglasampulle herrschen, wurde vor jeder Versuchsreihe der gläserne Meßteil auf 10^{-4} atm evakuiert.

Die an einem Quarzglasstutzen befindlichen Probenbehälter hatten bei den Versuchen folgende Ausmaße:

Außendurchmesser (AD)	Innendurchmesser (ID)	Wandstärke (Wst)
3,3 mm	1,7 mm	0,8 mm
7,5 mm	5,9 mm	0,8 mm
12,3 mm	9,8 mm	0,8 mm
6,8 mm	2,8 mm	2,8 mm
12,2 mm	7,8 mm	2,2 mm

Tab. VII: Übersicht über verwendete Quarzrohrgrößen

Für Erfassung unterschiedlicher unterschiedlicher Abschmelzverfahren bei verschiedenen Substanzen wurden nach einer Versuchsreihe

	<u>Dichte</u>	<u>Körngröße</u>
Si O ₂	2,6 [g/cm ³]	~ 400 µ
Nb ₂ O ₅	4,5 [g/cm ³]	~ 40 µ
U ₃ O ₈	8,2 [g/cm ³]	~ 40 µ

In den oben angegebenen Quarzglasbehältern auf 870°C erhitzt und in verschiedenen Schmelzzeiten über einer flüssigen Substanz und Luft durchgeschwenkt. Dabei wurde nach dem Schmelzen das Schmelzmedium unterschieden.

5.2 Ergebnisse

5.21 Die Wirkung der verwendeten Kühlmittel

entspricht der Reihenfolge: Wasser bzw. Quecksilber, flüss. Stickstoff, Luft (siehe Abb. 14a). Das Bewegen des Quarzglasbehälters im Kühlmedium ergab nur eine geringfügige Verbesserung. Vereinzelt platzten die Probenbehälter, besonders dickwandige, bei Abschrecken in Wasser. Bei den mittels Quecksilber erzielten Kühlraten ist zu bedenken, daß bei dieser Versuchsdurchführung der Probenbehälter jeweils ganz in das Kühlmedium getaucht war. Unter normalen Bedingungen wird die tatsächliche Kühlwirkung wesentlich geringer sein, da die hohe Dichte von Quecksilber ein vollständiges Eintauchen der Probe in das Kühlmittel verhindert. Diese und nicht zuletzt gesundheitliche Gründe ließen es geraten erscheinen, bei den Phasenuntersuchungen auf Quecksilber als Kühlmittel zu verzichten und sich auf Wasser und flüss. Stickstoff zu beschränken.

Aus den vollständig aufgenommenen Abkühlungskurven wird in folgenden nur das Temperaturintervall zwischen $970^{\circ} - 600^{\circ}\text{C}$ betrachtet; schnell verlaufende Oxidreaktionen im tieferen Temperaturbereich sind i.a. nicht zu erwarten.

5.22 Abkühlraten bei leerem Quarzglasbehälter in

Abb. 14a) und b) c) d) e) f) g) h) i) j) k) l) m) n) o) p) q) r) s) t) u) v) w) x) y) z)

In Abb. 14 sind unter b) die Abkühlzeiten gegen die Wandstärke der Probenbehälter, in d) die Abkühlzeiten gegen die Rohrweite dargestellt. Bild b) zeigt, daß Rohrweiten $> 3 \text{ mm}$ die Abkühlungszeit nur unwesentlich erhöhen. Ein Vergleich zwischen b) und d) ergibt, daß der Einfluß der Wandstärke einer Quarzglasampulle auf die Abkühlrate wesentlich größer ist als der der Rohrweite (ID) und stetig steigt. Darüber

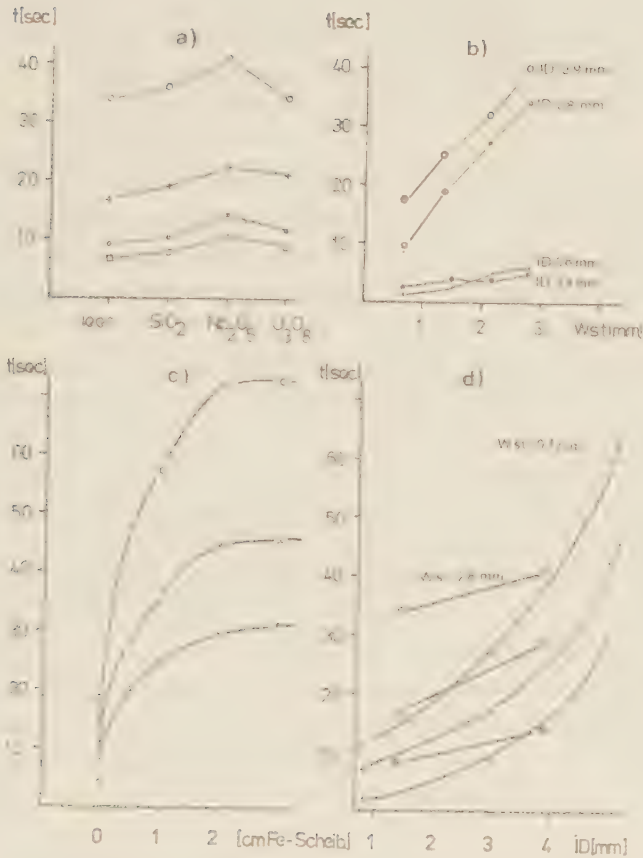


Abb. 14: Abkühlungszeit t (sec) von Quarzglasampullen

- Die Wirkung verschiedener Kühlmedien (Wasser, SO_2 , Fe_2O_3 , U_2O_8) bei einer D Querschnitt bei 500 mm Quarzglasrohr mittlerer Dicke (7,5/5,9/0,8 mm)
- Der Einfluß steigender Wandstärke (1-3mm) bei 0,8 u. 3,9 mm Innendurchmesser, Kühlmedien: o, ●;
- Abkühlungszeit in Abhängigkeit von der Probengänge, 0,5 cm Eisen-Beilagscheiben, Quarzglasrohr: 12,3/9,8/0,75 mm Kühlmedien: o, x, ●;
- Der Einfluß steigenden Innendurchmessers (1-4mm) bei 0,7 und 2,8 mm Rohrwandstärke, Kühlmedien: o, x, ●.

hinaus ist vergleichend festzustellen, die relative Zunahme der Abkühlungsrate - nicht die absolute ! - für Quarzglasampullen mit kleinem Radius und geringer Wandstärke ist größer als diejenige größerer Probenbehälter.

5.23 Abkühlungsraten unterschiedlicher Probenmengen

Nach Versuchen an leeren Quarzglasbehältern unterschiedlicher Dimensionierung stellt sich noch das Problem, die Einflüsse unterschiedlicher Probenmengen auf den Abkühlvorgang zu ermitteln.

Zu diesem Zweck wurden in einem weiten Quarzglasbehälter (12,3 x 9,8/0,8) Eisenscheiben (Beilagscheiben) eingebracht, die hinsichtlich der spez. Wärmekapazität eine sehr günstige Probensubstanz darstellen. Sodann wurden die Abkühlkurven bei verschiedener Zahl von Eisenscheiben, d.h. veränderlicher Höhe der Probensäule in dem Behälter (Höhe H: 0, 0,5, 1, 2 und 3 cm) aufgenommen. Diese Versuchreihe wird in Abb. 14c wiedergegeben. Trotz unterschiedlicher Abkühlungsmedien (z.B. Öl, Wasser) zeigt sich übereinstimmend, daß die Abkühlungsrate mit zunehmender Probensäulehöhe abnimmt.

Unter einer Probensäulehöhe von 2 cm besteht eine starke Abhängigkeit zwischen Abkühldauer und Substanzmenge;

über 2 cm Probensäulehöhe ist der Einfluß zusätzlicher Probenmenge nur noch unwesentlich.

5.24 Abkühlungsraten bei unterschiedlichen Ampul- dimensionen

Aufgrund obiger Versuchsreihe wurde eine Höhe der Probensäule von 2,5 cm in dem Quarzglasbehälter als ausreichend erachtet, um eine ungestörte Versuchsdurchführung zu gewährleisten.

Aus der bereits oben angeführten Abb. 13 und weiteren hier

nicht wiedergegebenen Diagrammen geht u.a. hervor, daß zwar geringe Unterschiede im Abkühlungsverhalten der verwendeten Substanzen auszumachen sind, aber diese, ohne einen schwerwiegenden Fehler zu begehen, zu vernachlässigen sind (Ursache dieser geringen Unterschiede sind wohl eine Summe von Faktoren wie Korngröße des Präparates, Packungsdichte der Pulversubstanz, spez. Wärmeverhalten u.a.).

Detailliertere Aussagen über das Abkühlungsverhalten probier- gefüllter Quarzglasampullen ergeben sich aus Abb. 14d:

Für kleine Rohrweiten (ID) sind bei gutem Kühlmittel (trotz unterschiedlicher Wandstärken (Wst) nur unbedeutend voneinander abweichende absolute Kühlraten festzustellen. Hingegen ist bei Verwendung schlechter Kühlmittel die Abkühlungsrate sehr unterschiedlich und hängt dann nicht unerheblich von der Wandstärke der Ampulle ab.

Allgemein ist festzustellen, daß dickwandige Ampullen ab einem ID von ca. 4 mm eine bessere Abkühlrate aufweisen als dünnwandige. (Ursache hierfür dürften ein schlechter Wärmeübergang zwischen Ampulle und Kühlmedium sowie Wärmestaueffekte im Quarzglas sein).

Ein absoluter Vergleich zwischen den Abkühlraten in Abb. 14c und Abb. 14d zeigt, daß diese deutlich von der Gesamtmenge der getemperten Substanz abhängen, wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit dünnwandiger Ampullen mit großem Innendurchmesser entsprechend obiger Feststellung am langsamsten ist.

D. UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM U - Nb - O

1. Ergebnisse früherer Bearbeitungen in den Randsystemen

Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Phasenuntersuchungen im ternären Mischkonzentrationsbereich zwischen den Uranoxiden $\text{UO}_{2.0+0.25}$, U_4O_9 , U_3O_8 , UO_3 und den Nioboxiden NbO_2 und Nb_2O_5 konnten sich auf eine schon recht umfangreiche Kenntnis der binären Randsysteme Nb-O und U-O stützen.

1.1 Das binäre Randsystem Nb - O

Die erste eingehende Untersuchung des Systems Nb-O geht auf BRAUER (1940, 1941) zurück. Zwischen 500 und 1250°C wurden neben NbO die hier interessierenden Niob-Oxide NbO_2 und Nb_2O_5 , letzteres in drei Modifikationen, festgestellt. Für Nb_2O_5 ergab sich, zusätzlich zu damals noch nicht gelösten Strukturfragen, der scheinbar große Homogenitätsbereich von $\text{NbO}_{2.5}$ bis $\text{NbO}_{2.4}$. Während SHAFER u. ROY (1958) und HOLTZBERG (1957) den Polymorphismus von Nb_2O_5 eingehender untersuchten (s.u.), konzentrierten sich in den folgenden Jahren NORIN u. MAGNELI (1960), NORIN (1963, 1965, 1966), NORIN u. CHARLSON (1966), GRUEN et al. (1963, 1967) und BURDEZE et al. (1969) auf den genannten Homogenitätsbereich zwischen $\text{NbO}_{2.5}$ - $\text{NbO}_{2.4}$. Diese Untersuchungen ergaben ein kompliziertes Bild: Der betrachtete Konzentrationsbereich wird von fünf Oxidphasen mit zum Teil extrem enger Homogenitätsbreite eingenommen ("Magnetiphasen"). Die aus der Literatur gewonnene Übersicht wurde in Tab. VIII zusammengestellt und daraus versuchsweise das Phasendiagramm für den Konzentrationsbereich NbO_2 - Nb_2O_5 entworfen, siehe Abb. 15.

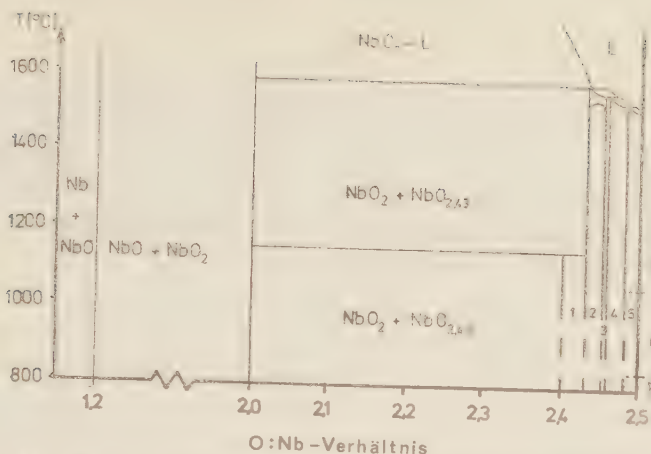


Abb. 15: Phasendiagramm des binären Systems NbO-Nb₂O₅
(aus Literaturangaben s. Tab. VIII versuchsweise zusammengestellt)

- 1 NbO_{2.40} + NbO_{2.43} 2 NbO_{2.43} + NbO_{2.45}
3 NbO_{2.45} + NbO_{2.454} (-2.479) 4 NbO_{2.454-2.479}
5 NbO_{2.48-2.50} ; α-Nb₂O₅ ; β-Nb₂O₅ ; γ-Nb₂O₅

Verbindung	Symm.	a	b	c	β	z	Dichte	Bearb.
NbO	kub.	4,21				3	7,30	[1]
NbO ₂	tetr.	4,82		2,99		2	3,60	[2]
NbO _{2.40} (Nb ₁₂ O ₂₉)	rhomb.	28,90	3,80	20,72		4	5,58	[3]
NbO _{2.43}								[4]
NbO _{2.450} (Nb ₁₁ O ₂₇)								[5]
NbO _{2.454} (Nb ₂₅ O ₆₂) -2.479	monoc.	18,86	3,82	15,75	102°11'	22	4,56	[4,5]
NbO _{2.48} - (α-Nb ₂ O ₅) -2.50 > 1100°C	monoc.	21,16	3,82	19,35	119°50'	14	4,55	[6]
β-Nb ₂ O ₅ (1100-830°C)	monoc.	20,28	3,83	20,28	120°	15	4,88	[7]
γ-Nb ₂ O ₅ (< 830°C)	rhomb.	6,24	43,79	3,92		12	4,94	[7]

- [1] BRAUER (1941)
[2] SHAFFER u. ROY (1958)
[3] NORIN (1963)
[4] BURDEZE (1969)
[5] NORIN et al. (1966)
[6] GATEHOUSE u. WADSLEY (1964)
[7] ZVINCUK (1958)

Tab. VIII: Kristalldaten der Nioboxide

1.2 Zur strukturellen Kennzeichnung von NbO_2 und Nb_2O_5

Wie bereits im präparativen Teil (siehe S. 39) beschrieben wurde, dienten NbO_2 und das an der Luft bei 1100°C getemperte Nb_2O_5 als Niobkomponenten für die Untersuchungen des Mischbereiches.

NbO_2 , dessen Parameter in Tab. VIII gegeben sind, hat ein Rutilgitter: die Kationen besetzen die Ecken und das Zentrum der tetraedrischen Zelle, wobei jedes Nb-Atom oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist. Diese Sauerstoffoktaeder sind in der c-Richtung durch gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft. Die seitliche Verknüpfung mit den Nachbarketten erfolgt durch gemeinsame Oktaederecken. Das Pulverdiagramm dieser Komponente ist in Abb. 16 gegeben.

Für Nb_2O_5 ergaben die Untersuchungen von HOLTZBERG et al (1956) in dem Temperaturbereich zwischen 800 und 1100°C komplizierte Polymorphie-Zusammenhänge: Bei 830°C wandelt sich die tief-tempertierte γ -Phase in ein Gemisch der Modifikationen α und β , um, wobei deren jeweilige Anteile von der Temperaturbehandlung abhängen. Die außerordentliche Trägheit der Umwandlung von einer Modifikation in die andere wird auch dadurch charakterisiert, daß $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ selbst bei 730°C , weit unter dem Umwandlungspunkt von ca. 1100°C , noch auftritt, falls es die Ausgangsmodifikation bei Reaktionen darstellt.

Für die γ und β -Phase gibt es bislang nur auf Pulverdaten basierende Strukturuntersuchungen:

$\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ist nach ZVINCUK (1958) isomorph mit $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Anhand dieser Analogie war eine rhombische Indizierung und Parameterbestimmung möglich.

Für $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ nimmt ZVINCUK nach einem sorgfältigem Vergleich des nur wenig von der α -Phase abweichenden Pulverdiagramms eine pseudohexagonale monokline Zelle an.

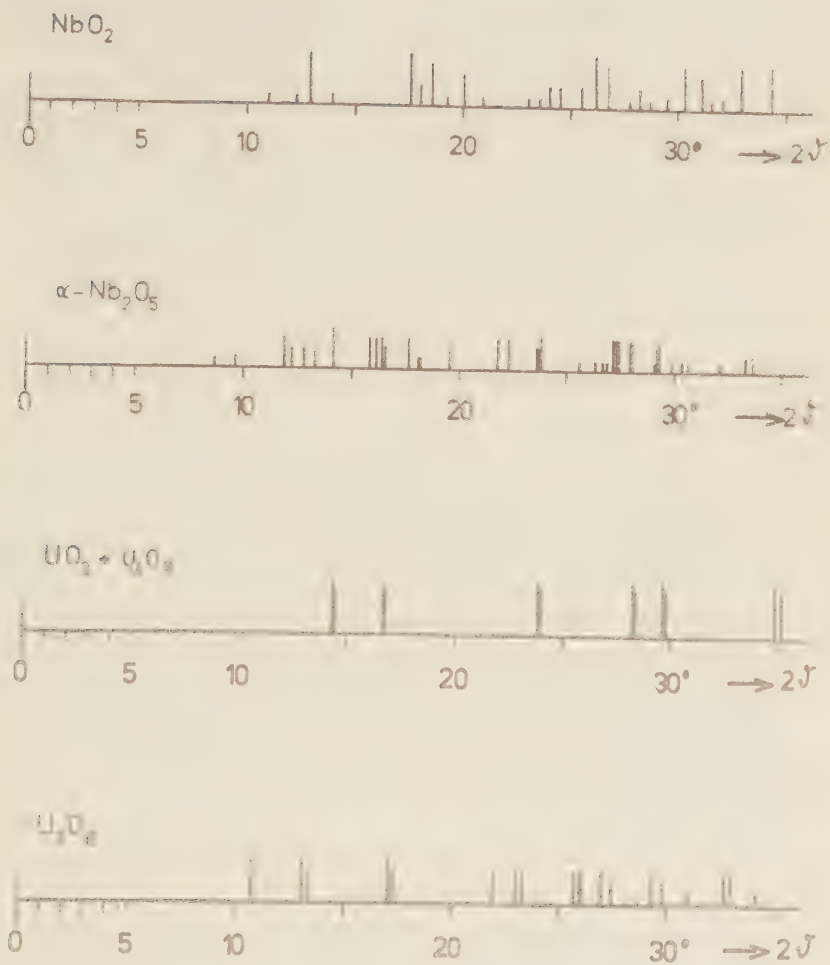


Abb. 16: Pulverdiagramme der binären Randkomponenten des untersuchten ternären Mischbereiches

Eine eingehende Strukturuntersuchung liegt von $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ vor (GATEHOUSE u. WADSLEY, 1964). Die sehr komplexen strukturellen Verhältnisse bei dieser monoklinen Hochtemperaturmodifikation lassen vorläufig die Wahl zwischen den Raumgruppen $P2$ (C_2^1) oder Pm (C_s^1) oder $P2/m$ (C_{2h}^1). Die Grundelemente dieser Struktur sind Sauerstoffoktaeder mit dem Kation im Zentrum. Die ideale nicht verzerrte Struktur besteht in der a-c-Ebene aus zwei verschieden großen Oktaederblöcken der Größe 3×4 und 3×5 , wobei jeder ein fragmentarisches ReO_3 -Gitter darstellt. In sich ist jeder Oktaederblock über gemeinsame Ecken verknüpft. Die jeweils gleichen Blöcke bilden Ebenen, in denen die Blöcke mit Leerfeldern von der ungefähren Größe der jeweils anderen Blockart, schachbrettartige angeordnet sind. Diese zwei Ebenentypen wechseln sich in b-Richtung ab, wobei die Verknüpfung der Ebenen durch gemeinsame Kanten der äußersten Oktaeder jedes Blockfeldes zustande kommt, d.h. daß jeweils die Blöcke der einen Ebene in die Leerfelder der anderen eingepaßt sind. Die Lücken der ineinander geschachtelten Oktaederfelder bilden eine tetraedrische Lücke in der sich zusätzlich noch ein Nb-Atom befindet. Die Abweichungen von der idealen Struktur ergeben sich aus gitterverzerrenden Abstoßungskräften, die vornehmlich von den Kationen in den kantenverknüpften Oktaedern an Rand der jeweiligen Oktaederblöcke ausgehen. Das Pulverdiagramm der Hochtemperatur-Modifikation von Nb_2O_5 ist in Abb. 16 gegeben.

1.3 Das binäre Randsystem U - O

Methodisch besonders vielseitig ist das System U-O bearbeitet worden. Im Bereich $\text{UO}_2\text{-UO}_3$ ergaben sich nicht weniger als 16 Kristallphasen, von denen einige wohl nur metastabiler Natur sind. Die Ergebnisse wurden wiederholt in Übersichtsreferaten zusammengefaßt, z.B. BELLE (1961), STEEB (1964),

IAEA-Report (1968). Eine Zusammenstellung der bislang bekannt gewordenen Kristallphasen und ihre Lage im T-x-Diagramm wurde vor kurzem von HOEKSTRA et al. (1970) gegeben, die in Tab. IX und Abb. 17 wiedergegeben werden. Die Betrachtung des T-x-Diagramms zeigt, daß sich die große Zahl oxidischer Verbindungen, die bei niedrigen Temperaturen auftreten, im Temperaturbereich zwischen 800 und 1100°C auf drei verringert: $UO_{2.0-0.25}$, U_4O_9 (nur bis ca. 1100°C beständig) und U_3O_8 .

1.4 Zur strukturellen Kennzeichnung von $UO_{2.0-0.25}$, U_4O_9 und U_3O_8

Die Struktur von UO_2 wurde erstmals von GOLDSCHMIDT und TROSKAN (1923) untersucht. Es ergab sich, daß das Urandioxid in dem hochsymmetrischen Flußspatgitter, Raumgruppe U_2^h kristallisiert. Hier besetzen die Urionen die Ecken und die Flußspatgruppen des Zellwürfels, während die Anionen darin jeweils die Mitten der Achtelwürfel einnehmen. Für den Sauerstoff ergibt sich somit eine tetraedrische U-Koordination; das Kation hat 8 Anionen als nächste Nachbarn. Das Kriterium für das Auftreten der Flußspatstruktur ist nach PAULING (1960) der gegenüber der Rutilstruktur größere kationische Koordinationszahl τ_{U-O} . Der Wert liegt mit 0,79 weit über dem von NbO_2 , der 0,52 beträgt. Der kritische Stabilitätsbereich, unter dem die tetragonale Flußspatstruktur stabiler ist als das tetragonale Rutilgitter, liegt bei 0,73.

Bei Temperaturen unter 1000°C neigen Uranoxide dazu, die Flußspatstruktur, zusätzlich Sauerstoff aufzunehmen (siehe Abb. 17) und wandeln sich bei 1100°C in die Rutilstruktur um. Die Umwandlung von $UO_{2.0-0.25}$ in U_4O_9 dessen Stabilitätsbereich nach unten in Abb. 17 (s.u.). Nach Neutronenuntersuchungen von WILLIS (1963) an $UO_{2.12}$ scheint dies nicht in der Richtung auf den Rutilgitter

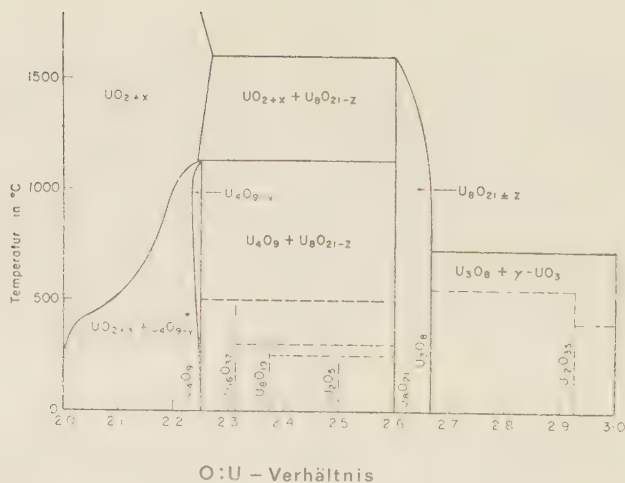


Abb. 17: Phasendiagramm des binären Systems UO_2 - UO_3 (aus HOEKSTRA et al. 1970)

Verbindung	Symm.	a	b	c	β	z	Dichte (g/cm ³)	Bearb.
UO_2	kub.	5.4704				4	10.97	[1]
U_4O_9	kub.	5.4411 (x4)				64	11.31	[1]
$\text{U}_{16}\text{O}_{37}$	tetr.	5.41		5.49 ^x			11.37	[1]
$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (?)	tetr.	5.46		5.40 ^x			11.35	[1]
U_8O_{19}	monoc.	5.378	5.559	5.378	90.29 ^x		11.42	[2]
U_2O_3 (?)	hexag.	3.885		4.082 ^x			8.65	[3]
U_8O_{21}	orth.	6.751	3.176	8.286		4	8.37	[1]
$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	orth.	6.716	11.931	4.144		2	8.43	[1]
$\beta\text{-U}_3\text{O}_8$	orth.	7.05	11.42	8.29		4	8.38	[1]
$\text{U}_{12}\text{O}_{35}$	orth.	6.91	3.92	4.16 ^x			8.41	[4]
$\alpha\text{-UO}_3$	hexag.	3.971		4.17		1	8.34	[5]
$\beta\text{-UO}_3$	monoc.	10.34	14.33	3.91	99.03	4	8.30	[6]
$\gamma\text{-UO}_3$	orth.	9.71	9.77	19.92		32	8.02	[7]
$\delta\text{-UO}_3$	kub.	4.16				1	6.67	[8]
$\epsilon\text{-UO}_3$	tricl.	4.002	3.841	4.165	98.10 90.20 120.17	1	8.73	[9]
$\zeta\text{-UO}_3$	orth.	7.511	5.466	5.224		4	8.86	[10]

^x Gitterkonstanten der Pseudo-Zelle

- [1] BELLE: Uranium Oxides (1961)
- [2] HOEKSTRA et al (1968)
- [3] BLINOVA et al (1964)
- [4] HOEKSTRA u. SIEGEL (1961)
- [5] ZACHARIASEN (1948)
- [6] DEBETS (1964)
- [7] ENGMANN u. DE WOLFF (1963)
- [8] WAIT (1955)
- [9] KOVBA et al (1963)
- [10] SIEGEL et al (1966)

Tab. IX: Kristalldaten der Uranoxide (aus HOEKSTRA et al. 1970)

Gegebenheiten zu erwartenden Form, daß der große Hohlraum im Zentrum der Zelle dabei von Sauerstoff besetzt wird, sondern vielmehr dadurch, daß sich im Anionenteilgitter ein statistisch verteilter Fehlerkomplex bildet. Ein einzelner Komplex besteht hierbei aus einer Leerstelle im Anionenteilgitter, der zwei von Sauerstoff besetzte Zwischengitterplätze der speziellen Lagen $(0.5, y, y)$ und (z, z, z) mit $y = 0.38$ bzw. $z = 0.41$ zugeordnet sind. Eingehende Untersuchungen des Fehlordnungverhaltens von UO_{2+y} von KRÖGER (1966) ergaben, daß im gesamten nichtstöchiometrischen Bereich ein Vorherrschen dieses Komplexes $(\text{O}_i - \text{V}_{\text{O}} - \text{O}_i')$ angenommen werden kann. Bei höheren Defektkonzentrationen deuten allerdings die Befunde an, daß ein thermisches Gleichgewicht mit nicht assoziierten Einzeldefekten O_i eine zunehmende Bedeutung gewinnen.

U_4O_9 ist isotyp mit UO_2 . Die eingehenden Untersuchungen von BELBEOCH et al. (1961) machen jedoch eine niedrigere Kristallsymmetrie ($\text{I}\bar{4}3\text{d}$ (T_d^6)) wahrscheinlich. Im Gegensatz zu $\text{UO}_{2.0+0.25}$ weist U_4O_9 nicht nur für einen Teil des Sauerstoffs eine fehlerhafte Platzverteilung auf, sondern auch das Uran zeigt geringe Abweichungen von den Kationenpositionen des Flußspatgitters, was sich in einer 4a-Überstrukturbildung äußert. WILLIS (1964) vermutet aufgrund von Untersuchungen mit Neutronenstrahlung, daß diese Überstrukturbildung vor allem auf die schon beim $\text{UO}_{2.0+0.25}$ beschriebenen Sauerstoff-Fehlerassoziate zurückgeht, die hier einen Ordnungsgrad über größere Bereiche des Kristalls erreicht haben.

Demnach ergibt sich als unterschiedliches Identifizierungsmerkmal für $\text{UO}_{2.0+0.25}$ und U_4O_9 - bei nicht merklich verschiedenem Gitterparameter - ein Fehlen bzw. Auftreten von einer 4a-Überstruktur.

Wie aus den bisherigen Untersuchungen hervorgeht, muß der Übergang von der U_4O_9 -Phase in die von $\text{UO}_{2.0+0.25}$ im Bereich von 1100°C sein. Eine exakte Festlegung der Phasengrenze scheiterte

jedoch bislang an der überaus großen Entmischungsempfindlichkeit, die $\text{UO}_{2.0+0.25}$ beim Abschrecken aus dem hohen Temperaturbereich zeigt. Diese Beobachtung steht in Übereinklang mit Messungen einer sehr großen Sauerstoff-Selbstdiffusion (AUSKERN u. BELLE, 1961). Auch isotherme Gleichgewichtsmessungen (ARONSON u. BELLE, 1958; BLACKBURN, 1958; ROBERTS u. WALTER, 1961; KOTLAR et al., 1967) ergaben in dieser Frage bislang keine übereinstimmenden Befunde.

Die sehr ähnlichen kubischen Pulverdiagramme von UO_2 und U_4O_9 bzw. $\text{UO}_{2.25}$ sind in Abb. 16 gegeben.

In dem untersuchten Temperaturbereich ($800 - 1100^\circ\text{C}$) ist $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ das höchste Oxid des U-O-Systems. Der Übergangspunkt zwischen Tief- und Hochtemperatur-Modifikation liegt bereits bei 210°C . Die bei Zimmertemperatur vorgenommenen Strukturuntersuchungen von ANDRESEN (1958) ergaben ein pseudohexagonales rhombisches Gitter der Raumgruppe C222 (D_2^6). Jüngste Untersuchungen (LOOPSTRA, 1970), die bei Temperaturen über dem Umwandlungspunkt vorgenommen worden sind, machen aufgrund geringer Änderungen der Atomkoordinaten eine hexagonale Struktur der Raumgruppe $P6_3/m$ (D_{3h}^3) wahrscheinlich. Für eine strukturelle Kennzeichnung sind jedoch diese Symmetrieunterschiede unwesentlich, so daß hier auf das ältere pseudohexagonale orthorhombische Modell zurückgegriffen werden kann. Die 6 Uranatome der rhombischen Elementarzelle verteilen sich bei Äquivalenz der Koordinaten 000 und $\frac{11}{22}\text{O}$ auf folgende speziellen Lagen: 2U_1 auf 000 und 4U_2 auf OyO , $\text{O}\bar{\text{y}}\text{O}$ mit $y = 0.31$. Die auf den Ecken und den Basisflächenzentren sitzenden U_1 -Atome nehmen dabei Platz in einer in c-Richtung verkürzten, oktaedrischen Sauerstofflücke. Die U_2 -Atome, die von den U_1 -Plätzen aus gesehen etwa um $\frac{1}{3}$ des Parameters in b-Richtung versetzt sitzen, befinden sich im Zentrum einer pentagonalen Dipyramide von Sauerstoff. Die Basisebene der Koordinationspolyeder liegt etwa parallel (001). Die seitliche Verknüpfung der Polyeder geschieht größtenteils über Kanten. In c-Richtung hingegen sind

jeweils die gleiche Polyedersorte durch gemeinsame Pyramiden-
spitzen miteinander verkettet.

In Abb. 16 ist das Pulverdiagramm von einer von 1100°C (an
Luft) abgeschreckten Probe von $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ gegeben.

2. Frühere Bearbeiter des Bereichs U-Nb-O

Der Konzentrationsbereich zwischen den beiden Randsystemen
erfuhr durch MILLER et al. (1961) eine erste Untersuchung.
Die bei 1100°C gefundenen Mischoxide wurden nicht ihrer unge-
fähren Zusammensetzung entsprechend mit stöchiometrischen
Formelnamen sondern als α', β', δ -Phase bezeichnet. Die Bestäti-
gung der Ergebnisse und ihre Erweiterung erbrachten unabhängig
von der vorausgegangenen Bearbeitung MILLER et al., TRONOV
et al. (1963), KOVBA et al. (1965), KELLER (1965) und
CHEVALIER u. GASPERIN (1965, 1967). Insgesamt ermittelten
sie vier Verbindungen:

UNb_2O_7 (δ -Phase), $\text{UNb}_4\text{O}_{12}$, $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (α' -Phase) und UNbO_5 (β' -
Phase).

Für die letzte Verbindung ergaben die eigenen Untersuchungen,
daß das Kationenverhältnis nicht 0,5:0,5 sondern 0,4:0,6 ist.
Unter Berücksichtigung der engen strukturellen Verwandtschaft
mit $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (max. Parameterabweichung 2,7%) wurde dieses Misch-
oxid hier mit $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ bezeichnet. Bei allen Verbindungen
konnten Gitterkonstanten bestimmt werden, wobei allerdings
teilweise eine vollständige Indizierung nicht gelang. Lediglich
bei $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ist inzwischen eine vollständige Strukturbestimmung
durchgeführt worden (CHEVALIER u. GASPERIN, 1968).

3. Zur strukturellen Kennzeichnung der ternären Verbindungen

3.1 Vorbemerkungen

Bevor Homogenitätsbereich und Koexistenzen der Mischverbindungen im System U-Nb-O unter der besonderen Berücksichtigung der Verhältnisse im isothermen Schnitt bei 1100°C beschrieben werden, soll ein struktureller Überblick über diese Mischkomponenten gegeben werden. Abgesehen von der an Einkristallen bereits durchgeführten Strukturbestimmung von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ beruhen die Ergebnisse bei allen anderen Komponenten auf Pulverdaten. Obwohl eine wünschenswerte detaillierte Bearbeitung der Strukturen noch aussteht, mußte sich hier aus zeitlichen und vor allem experimentellen Gründen auf eine grobe Kennzeichnung beschränkt werden. Die röntgenographische Aufnahmetechnik, die für die notwendigen Reihenuntersuchungen der polykristallinen Proben zur Verfügung stand - Guinier-de Wolff Pulverkamera in asymmetrischer Stellung mit Quarzmonochromator - brachte es mit sich, daß für strukturelle Interpretationen nur ein Glanzwinkel zwischen 0 und ca. $30^\circ \theta$ zur Verfügung stand. Röntgenbeugung in diesem Winkelbereich beschränkt sich auf Grund der sehr unterschiedlichen Atomformfaktoren der Elemente Uran, Niob und Sauerstoff im wesentlichen auf Information aus dem Kationenteilgitter. Denn das relative Verhältnis der in den Strukturfaktor eingehenden Atomformfaktoren der behandelten Elemente verhält sich im genannten Winkelbereich proportional der jeweiligen Elektronenzahl: $\text{U} : \text{Nb} : \text{O}_2 = 92 : 42 : 8$, d.h. $1 : 0.45 : 0.08$. Strukturelle Veränderungen im Sauerstoffteilgitter geben sich nur indirekt aus den daraus folgenden Einwirkungen auf das Kationenteilgitter zu erkennen. Im Zusammenhang mit einer röntgenographischen quantitativen Phasenanalyse und Dichtemessungen ergibt sich jedoch, daß trotz dieser beschränkten strukturellen Information erste plausible Vorstellungen über das Mischverhalten der untersuchten Mischphasen zu gewinnen sind.

3.2 Die Verbindung $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$

Eine erste strukturelle Untersuchung von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ wurde von MILLER et al. (1961) vorgenommen. Die stärksten Reflexe des Pulverdiagramms erlaubten eine hexagonale Indizierung. Als Zahl der Formeleinheiten wurde von TRUNOV et al. (1963) vier errechnet. Eine ausführliche Strukturbestimmung führten dann CHEVALIER u. GASPERIN (1968) durch. In Gegenwart von Borsäure bei 1200°C unter Normaldruck (P_{O_2} ca. 0,2 atm) gelang die Züchtung von Einkristallen.

Im Gegensatz zu früheren Bearbeitungen ergab diese eingehende Bearbeitung eine rhombische Symmetrie mit der Raumgruppe Fddd (D_{2h}^{24}). Allerdings weicht das Achsenverhältnis $a:b$ nur geringfügig von dem hexagonalen Strukturen in orthorhombischer Aufstellung ab. Als Sub- und Grund-Gitterparameter einer Elementarzelle mit $16 \times 1/2$ Formeleinheiten ergab sich:

$$\begin{aligned} a &= 2 \times 3.69 = 7.38 \text{ \AA}, \quad b = 2 \times 6.39 = 12.78 \text{ \AA} \\ c &= 4 \times 3.99 = 15.96 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Zusätzlich ließen sich in den eigenen Pulverdiagrammen schwache Linien einer Überperiode erkennen, die auf eine $4a-2c$ -Überstruktur hindeuten. Beugungswinkel bis zu 28° und Indizierung finden sich im Anhang (I) tabelliert.

Die Strukturanalyse von CHEVALIER u. GASPERIN ergab bezüglich der Kationenpositionen eine Ähnlichkeit mit dem Gitter von $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.

Die acht Uran- und 24 Niobatome befinden sich auf den speziellen $8a$ - $8b$ - und $16g$ -Punktlagen der Raumgruppe Fddd . Der Sauerstoff nimmt die allgemeinen $32 h$ -Punktlagen sowie die speziellen $16 f$ - und zweimal die $16 g$ -Positionen ein. Für die auf die $16 g$ - und $8b$ - Punktlagen verteilten Niobatome ergibt sich eine verschiedene Wertigkeit. Obwohl beide Positionen oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind, resultiert für Nb in

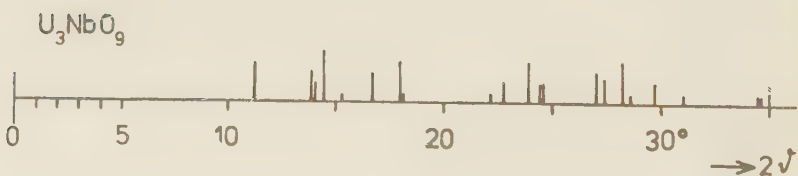
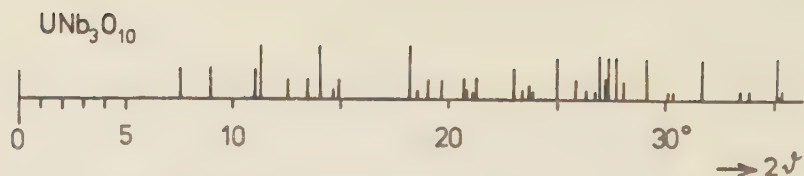


Abb. 18: Pulverdiagramme der untersuchten Mischoxide
(Röntgendaten siehe Anhang)

g-Punktlage die Wertigkeit 5^+ aufgrund eines durchschnittlich geringeren Nb-O-Abstandes gegenüber Nb^{4+} auf b-Position. Diese 4^+ -Wertigkeit der b-Punktlage ermöglicht es nach CHEVALIER u. GASPERIN, Uranatome, die sich regulär auf a-Punktlage mit acht nächsten Sauerstoffnachbarn (hexagonale Dipyramide) als 6^+ -wertiges Ion befinden, nach einem Wertigkeitswechsel auf 4^+ partiell durch Niob zu ersetzen, sodaß hier eine Uranverbindung "gemischter Wertigkeit" vorliegt. Die Basis der Sauerstoff-Koordinationspolyeder liegt parallel (001). Die seitliche Verbindung geht vorwiegend über gemeinsame Polyederkanten.

In der c-Richtung verknüpft sich die jeweils gleiche Polyeder-sorten über gemeinsame Pyramidenspitzen zu Ketten.

In Übereinstimmung mit CHEVALIER u. GASPERIN ergibt sich für Proben, die aus 3:1-Mischungen zwischen $NbO_{2.5}$ und $UO_{2.66}$ zuerst in geschlossenen Ampullen zu Reaktion gebracht und anschließend unter gravimetrischer Überwachung bei $1100^\circ C$ in Luft getempert wurden, die stöchiometrische Bruttoformel UNb_3O_{10} . Der Bruttokonzentrationspunkt für die stöchiometrische Verbindung befindet sich dicht unterhalb des genannten $NbO_{2.5}$ - $UO_{2.66}$ -Schnittes. Darüber hinaus ergaben jedoch die Untersuchungen, daß bei Verwendung von UO_3 statt von U_3O_8 als Urankomponente sich ein "sauerstoffreicheres" UNb_3O_{10} bildet (UO_3 ist zwar bei den Untersuchungstemperaturen nicht mehr stabil, sondern dient bei seinem Zerfall zu U_3O_8 als Erzeuger von Sauerstoffdrücken von mehreren Atmosphären). Gravimetrische Überprüfungen ermittelten für diese Reaktionsprodukte als stöchiometrische Bruttoformel $UNb_3O_{10.52}$. Ein auffälliges Farbmerkmal ist, daß $UNb_3O_{10.5}$, wie die Verbindung im folgenden abgekürzt genannt wird, im Gegensatz zum hellbraunen UNb_3O_{10} gelb ist ! Damit bestätigt sich die bereits von KELLER (1965) geäußerte Vermutung, daß dieses Mischoxid bezüglich seines Sauerstoffgehaltes wahrscheinlich sehr variabel sei. Aus den durchgeführten Dichtemessungen geht aber gleichzeitig hervor,

daß die Dichte von ca. 5,8 auf 5,40 g/cm³ zu höherem Sauerstoffgehalt absinkt. Dies bedeutet, daß die Sauerstoffzunahme relativ ist; absolut betrachtet ist vielmehr eine Abnahme des Kationengehaltes - d.h. Kationenunterschuß - wahrscheinlich. Dieser Hinweis stünde auch in Einklang mit den Vorstellungen, die sich aus den anionenkonstanten Mischverhalten von UNb₃O₁₀ mit UO₂ (siehe unter S.115) ergeben. In dieses Bild fügt sich darüber hinaus, daß das Intensitätsverhältnis zwischen Subgitterreflexen und Grundgitterreflexen - photometrisch an den Reflexen (102) und (004) verfolgt - im Konzentrationsbereich von UNb₃O_{10.0} ein Minimum aufweist, das zu höherem Sauerstoffgehalt rasch verlassen wird. Eine Kontrollmöglichkeit des variablen Sauerstoffgehaltes ist durch Parameteränderungen gegeben: zwischen UNb₃O₁₀ und UNb₃O_{10.5} ändert sich das Achsenverhältnis c:a von 15,95/7,39 = 2,158 auf 15,96/7,36 = 2,168, was im wesentlichen von einer Verkürzung der Basisgitterkonstante rührt.

Aus diesen dargelegten Gründen wäre es korrekter, das "sauerstoffreiche" UNb₃O_{10.5} in U_{1-x}Nb_{3-y}O_{10.5} umzubenennen. Solange aber diese Hinweise nicht durch detaillierte Beweise ersetzt werden können, soll an der bereits in der einschlägigen Literatur üblichen Schreibweise festgehalten werden.

3.3 Die Verbindung U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}

Für U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5} steht bislang eine eingehende strukturelle Bearbeitung noch aus. In den Untersuchungen von TRUNOV et al. und KELLER wurde diese Komponente, in Unkenntnis eingehender Phasenzusammenhänge und in Anlehnung an ähnliche Ergebnisse im System U-Ta-O (TRUNOV et al., 1963), die formale Bezeichnung UNbO_{5.17} gegeben. MILLER et al. (1961) hingegen geben für diese als β'-Phase bezeichnete Verbindung lediglich das Kationenverhältnis im Mittel NbO_{2.5}/UO_{2.66} mit U/U+Nb = 0.5 an. Wie aus

den eigenen phasentopologischen Untersuchungen hervorgeht, weist diese Mischverbindung tatsächlich ein U:Nb-Verhältnis von 0,4:0,6 (siehe S. 97), wobei sich der Sauerstoffgehalt gegenüber $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ nur unwesentlich steigert. Um die enge strukturelle Verwandtschaft mit $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ auch in der Benennung herauszustellen, wurde diese Mischkomponente als $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.55}$ bzw. in abgekürzter Schreibweise als $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ bezeichnet.

Die Hauptreflexe des Pulverdiagramms (siehe Abb. 18) lassen sich, wie bereits MILLER und TRUNOV angeben, orthorhombisch (-pseudohexagonal) indizieren (siehe Anhang (II)). Es ergibt sich eine basiszentrierte Einheitszelle mit

$$a = 3,79 \text{ \AA} , b = 6,44 \text{ \AA} \text{ und } c = 4,01 \text{ \AA}$$

Die hier gegebenen Parameterwerte, die für den Grenzmischkristall gegen U_3O_8 gelten (60 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$), stehen in guter Übereinstimmung mit den vorgenannten Bearbeitungen. Das Achsenverhältnis der Basisgitterkonstanten weicht mit $a : b/2 = 0,849$ wiederum nur wenig von den hexagonalen Bedingungen (0,866) ab. Dies kann als Hinweis auf eine strukturelle Verwandtschaft mit dem ebenfalls pseudohexagonalen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ angesehen werden.

Einen weiteren derartigen strukturellen Hinweis gibt eine Indizierung, die auch die den Nebenlinien von $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ entsprechenden $\text{U}_{1.3}\text{Nb}_{2.7}\text{O}_{10.5}$ -Reflex mit einbezieht. Hierbei zeigt sich die überraschende Tatsache, daß diese Reflexe nicht die zu erwartenden rhombischen Positionen aufweisen, sondern ein pseudo-hexagonales Beugungsbild ergeben. Als gemittelte Werte errechnen sich folgende Parameter:

$$a' = 7,387 \text{ \AA} , b' = 12,866 \text{ \AA} \text{ und } c' = 16,00 \text{ \AA}$$

und als pseudohexagonales Achsenverhältnis $a : b/2 = 0,871$.

Hiermit ergibt sich, daß dieses "Über"-Gitter größtmäßig dem Grundgitter von $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ entspricht, während das Grundgitter von $\text{U}_{1.3}\text{Nb}_{2.7}\text{O}_{10.5}$ das Subgitter von $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ als Äquivalent

hat. Ein diese Entsprechungen zwischen Haupt- und Nebenreflex von $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ bzw. $\text{U}_{1.3}\text{Nb}_{2.7}\text{O}_{10.5}$ berücksichtigender Vergleich ergibt grob quantitativ folgende Intensitätenverhältnisse:

$$\text{UNb}_3\text{O}_{10.5} \text{ (76 Mol\% NbO}_{2.5}\text{)} : I_{\text{Hauptrefl.}} : I_{\text{Nebenrefl.}} = 3.5:1$$

$$\text{U}_{1.3}\text{Nb}_{2.7}\text{O}_{10.5} \text{ (62 Mol\% NbO}_{2.5}\text{)} : I_{\text{Hauptrefl.}} : I_{\text{Nebenrefl.}} = 7:1$$

Damit ergibt sich für $\text{U}_{1.3}\text{Nb}_{2.7}\text{O}_{10.5}$ - im Vergleich zu $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ - eine etwa doppelt so große Wahrscheinlichkeit für eine Realisierung des Grundgitters gegenüber dem "Über"-Gitter.

Darüber hinaus sind in den Röntgendiagrammen noch Überstrukturlinien zu beobachten, die für eine 4a-4c-Periode sprechen. Inwieweit hier allerdings Koinzidenzen oder gar ursächliche Zusammenhänge mit der 4a-2c-Überstruktur von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ bestehen, ist nicht zu entscheiden. Hinweise auf einen geringen Ordnungsgrad dieser Überstruktur geben asymmetrische Linienprofile im kleinen Winkelbereich (Zur Überprüfung dieses Effekts und zur Eliminierung einer aufnahmetechnisch bedingten Asymmetrie wurden diese Linienprofile mit denen von CaWO_4 verglichen). Darüber finden sich zu höheren Winkeln (bis $30^\circ \theta$) noch eine Reihe diffuser Linien. Einzelheiten müßten durch noch ausstehende Einzeluntersuchungen zu klären versucht werden.

Zusätzliche Argumente für eine enge strukturelle Verwandtschaft zwischen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ liefern die weiter unten dargestellten Dichtemessungen. Eine zwischen 5,4 und 6,4 g/cm³ schwankende Dichte läßt zwischen 6,6 und 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnen, was zugleich die plausible Annahme eines Fehlermechanismus durch Kationenunterschluß in $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ gestattet (siehe S.118).

3.4 Die Verbindung U_3NbO_9

Im Konzentrationsbereich zwischen $UO_{2.0+0.25}$ und UNb_3O_{10} wurde eine neue Verbindung festgestellt. Diese Komponente, deren Bruttozusammensetzung in normierter Darstellung mit $U_{0.75+0.10}Nb_{0.25+0.10}O_{2.45+0.05}$ anzugeben ist, wird im folgenden der Übersichtlichkeit halber die stöchiometrische Bezeichnung U_3NbO_9 führen.

Im Gegensatz zu den koexistierenden Komponenten UNb_3O_{10} , U_3O_8 und $UO_{2.0+0.25}$ ist U_3NbO_9 nicht homogen zu isolieren, wobei noch zusätzlich gewisse Unstimmigkeiten bezüglich der Koexistenzregeln auftreten, siehe S. 97.

Eine erste Analyse der röntgenographischen Pulverdaten ergab, daß U_3NbO_9 in erster Näherung tetragonal ist. Die gemittelten Parameter sind:

$$a = 14,52 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 12,82 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

Das Achsenverhältnis beträgt $c/a = 0,882 \pm 0,04$. Eine tabellari-sche Übersicht über die beobachteten Reflexe bis zu einem Beugungswinkel von $35^\circ \theta$ findet sich im Anhang (III). Die auf S.142 diskutierte Dichte von U_3NbO_9 macht bei 7,8 bis 8 g/cm^3 14 bis 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle wahrscheinlich.

Ein Vergleich der Linienschärfe der U_3NbO_9 -Pulverlinien mit der der anderen Komponente zeigt, daß die Reflexschärfe geringer ist. Einige Reflexe sind besonders diffus. Im zugänglichen Winkelbereich bis zu $35^\circ \theta$ sind dies folgende Linien: (240), (441), (282)/(644) und (485), wo bei steigender Indexordnung auch der Grad der Unschärfe steigt. Entgegen allen Mischphasengesetzen zeigen diese besonders diffusen Reflexe noch Veränderungen, die weitgehend unabhängig von den herrschenden Koexistenzen zu sein scheinen.

Aus der aufgeführten Reflexreihe geht hervor, daß dieses auf-

fällige Intensitätsverhalten an Reflexe gebunden scheint, die bezüglich des h und/oder k-Indexes geradzahlig und größer bzw. gleich vier sind. Als deutlicher Hinweis hierfür kann der (240)-Reflex gelten. Da sämtliche (001)-Reflexe keine Veränderung des Linienprofils mit variablen Nb-Gehalt zeigen, müssen die Fehlereffekte aus der Basisebene des Kristallgitters rühren. Ob hierbei eine der a-Richtungen bevorzugt Fehlereffekte aufweist - was gleichzeitig auch wertvolle strukturelle Hinweise erbrächte - ist vorläufig nicht zu entscheiden. Das Pulverdiagramm von U_3NbO_9 zeigt Abb. 18.

3.5 Die Verbindung UNb_2O_7

Diese Verbindung wurde bereits von MILLER et al. (1961) festgestellt, indiziert und als δ -Phase bezeichnet. Auch KELLER (1964) beschreibt sie und hebt dabei hervor, daß diese hier als $UO_2 \cdot Nb_2O_5$ bezeichnete Phase erst unterhalb $1150^\circ C$ auftritt. Die eigenen Detailuntersuchungen (Probenprofile mit 0,2 Mol% Abstand in Richtung der Sauerstoffkomponente) haben ergeben, daß UNb_2O_7 etwas überhalb (0,3 Mol% O) des binären Schnittes $NbO_{2.5}/UO_{2.0}$ liegen muß. Trotzdem gelang es nicht, diese Phase homogen darzustellen. Diese im Röntgendiagramm von durchwegs scharfen Reflexen gekennzeichnete Verbindung ist stets nur in zweiphasiger Vergesellschaftung mit UO_2 anzutreffen. Eine eingehendere Beschreibung dieser Erscheinung wird weiter unten S.100 gegeben. Aus diesem Grunde ist auch die stöchiometrische Bezeichnung noch als unsicher zu werten. Die am "stöchiometrischen Punkt" bei $1100^\circ C$ erhaltenen Proben ergaben folgende rhombische Parameter, die an den Reflexen (200), (020) und (102) bestimmt wurden:

$$a = 11,03 \text{ \AA}, b = 10,60 \text{ \AA} \text{ und } c = 7,95 \text{ \AA}$$

Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den von MILLER et al. gegebenen Daten (siehe Anhang (IV)):

$$a = 11,06 \text{ \AA}, b = 10,62 \text{ \AA} \text{ und } c = 7,96 \text{ \AA}$$

Eine vergleichende Betrachtung zeigt, daß die Abweichung der Basisparameter von einer tetragonalen Zelle nur etwa 7% ausmacht, und daß gerade diese Parameter eine deutliche metrische Analogie zu dem von UO_2 (5,47 $\text{\AA}$) erkennen läßt (siehe unten). Aus Dichtemessungen (siehe S.155) geht für UNb_2O_7 am "stöchiometrischen Punkt" der Wert von $6,0 \text{ g/cm}^3$ hervor, was bei $930 \text{ \AA}^3$ Zellvolumen etwa 6 Formeleinheiten entspräche.

Das Pulverdiagramm dieser nicht nur bezüglich der Struktur sondern auch hinsichtlich seiner Koexistenz mit UO_2 noch weitgehend ungeklärten Verbindung zeigt Abb. 18.

3.6 Die Verbindung $\text{UNb}_4\text{O}_{12}$?

Der Vollständigkeit halber muß noch das Auftreten einer weiteren Verbindung im Konzentrationsbereich $\text{U}_{0.25 \pm 0.05} \text{Nb}_{0.75 \pm 0.05} \text{O}_{2.30 \pm 0.10}$ genannt werden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine im untersuchten Temperaturbereich metastabile Bildung im Sinne der Ostwald'schen Stufenregel. Darauf weisen die unscharfen Pulverlinien des Röntgendiagramms. Auch lassen sich keine den Koexistenzgesetzen der Mischphasen entsprechende Beobachtungen in dem Konzentrationsdreieck $\text{UO}_2\text{-NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ machen. Ein Literaturvergleich mit KELLER (1965) legt nahe, daß es sich hier um die dort mit $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ bezeichnete Verbindung handelt, welche erst bei 1200°C homogen zu erhalten war. Nähere Untersuchungen dieser Phase, deren Pulverdiagramm in Abb. 18 gegeben ist, wurden nicht ausgeführt.

3.7 Strukturelle isometrische Analogien der Verbindungen

An allen Verbindungen des Systems ist eine auffallende strukturell geometrische Beobachtung zu machen: Ausgehend vom UO_2 -Grundgitter zeigt ein Vergleich, daß die Parameter aller übrigen Komponenten eine gewisse metrische Verwandtschaft aufweisen.

Zunächst seien derartige Beziehungen zwischen UO_2 und $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ betrachtet. Innerhalb nicht zu großer Toleranzen (ΔGk) ergibt sich für $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, bei pseudohexagonaler Gitterkonstantenwahl, folgende Korrespondenz:

$$a_{\text{UNb}_3\text{O}_{10}} = 7,39 \text{ \AA} \sim \sqrt{2} a_{\text{UO}_2} = 7,72 \text{ \AA} \Delta\text{Gk} = -4\%$$

$$c_{\text{UNb}_3\text{O}_{10}} = 15,95 \text{ \AA} \sim 2 \cdot \sqrt{3} a_{\text{UO}_2} = 18,90 \text{ \AA} \Delta\text{Gk} = -18\%$$

sowie

$$c_{\text{UNb}_3\text{O}_{10}} = 15,95 \text{ \AA} \sim 2 \cdot 2 a_{\text{UO}_2} = 15,44 \text{ \AA} \Delta\text{Gk} = +4\%$$

Diese Isometrie deutet eine weitere mögliche Strukturverwandtschaft an, nämlich, daß gewisse Entsprechungen zwischen der kubischen dichtesten Packungsebene (111) des UO_2 -Gitters und der Basisebene (001) von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ bestehen. Deshalb scheint die zunächst günstigere Korrelation zwischen c-Parameter von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und Flächendiagonale vom UO_2 -Gitter weniger wahrscheinlich.

Nicht näher braucht auf die sehr augenfällige metrische Verwandtschaft von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ mit $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ verwiesen werden.

Bei pseudohexagonaler Aufstellung dieser beiden Gitter ergibt sich:

$$a_{U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}} = 7.58 \text{ \AA} \sim a_{UNb_3O_{10}} = 7.39 \text{ \AA} \quad \Delta Gk = +2.5\%$$

$$c_{U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}} = 16.08 \text{ \AA} \sim c_{UNb_3O_{10}} = 15.95 \text{ \AA} \quad \Delta Gk = +1 \%$$

Die damit zugleich bestehende Ähnlichkeit von $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ zum UO_2 -Gitter äußert sich folgendermaßen:

$$a_{U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}} = 7.58 \text{ \AA} \sim \sqrt{2} a_{UO_2} = 7.72 \text{ \AA} \quad \Delta Gk = -2\%$$

$$c_{U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}} = 16.08 \text{ \AA} \sim 2\sqrt{3} a_{UO_2} = 18.90 \text{ \AA} \quad \Delta Gk = -15\%$$

Bei der Verbindung U_3NbO_9 zeigen sich affine Parameterbeziehungen sowohl mit dem UO_2 -Gitter als auch mit UNb_3O_{10} (in pseudo-hexagonaler Aufstellung)

$$a_{U_3NbO_9} = 14.62 \text{ \AA} \sim 2\sqrt{2} a_{U_4O_9} = 15.35 \text{ \AA} \quad \Delta Gk = -5\%$$

$$c_{U_3NbO_9} = 12.90 \text{ \AA} \sim \sqrt{3} a_{UNb_3O_{10}} = 12.78 \text{ \AA} \quad \Delta Gk = +0,9\%$$

Als letztes ergeben sich für das rhombische UNb_2O_7 folgende korrespondierenden Gitterelemente mit UO_2 :

$$a_{UNb_2O_7} = 11.06 \text{ \AA} \sim 2 a_{UO_2} = 10.94 \text{ \AA} \quad \Delta Gk = +1\%$$

$$b_{UNb_2O_7} = 10.60 \text{ \AA} \sim 2 a_{UO_2} = 10.94 \text{ \AA} \quad \Delta Gk = -3\%$$

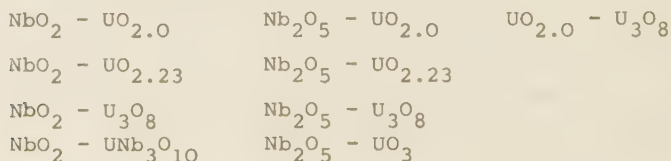
$$c_{UNb_2O_7} = 7.85 \text{ \AA} \sim \sqrt{2} a_{UO_2} = 7.72 \text{ \AA} \quad \Delta Gk = +3\%$$

Damit wird hier ein Prinzip struktureller Analogien sichtbar, das bereits teilweise in den Isomorphiesätzen von GOLDSCHMIDT (1927) enthalten von NEUHAUS (1943) mit dem Begriff "partiell

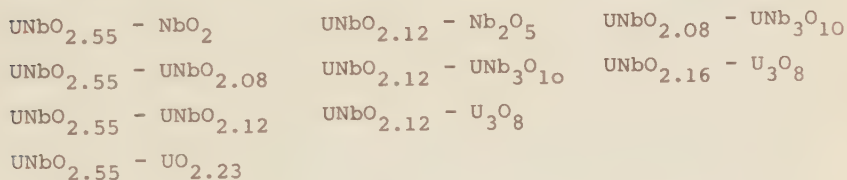
isomorphe Systeme" eingehender erfaßt wurde und für anomale Mischkristallbildungen und epitaktische Verwachsungen ganz allgemein von Bedeutung ist. Als Hauptkennzeichen partiell isomorpher Systeme stellt NEUHAUS strukturell metrische Gitteranalogien für mindestens zwei Kristalldimensionen heraus, wobei die jeweils affinen Gitterelemente einen relativ niedrigen Index tragen sollen. Dieser Kennzeichnung entsprechen die vorgeführten Analogien durchaus. Die sich anschließende Frage nach möglichen Mischkristallbildungen oder Verwachsungsercheinungen dieser partiell isomorphen Mischkomponenten wird nachfolgend bei den Untersuchungen im isothermen Schnitt von 1100°C angeschnitten. Das damit zugleich aufgeworfene Problem der räumlichen Geometrie der affinen Gitterelemente der Mischkomponenten zueinander kann allerdings vorläufig nicht beantwortet werden. Hierzu benötigte man detaillierte optische Untersuchungen, Untersuchungen mit der Mikrosonde und/oder mit einem Elektronenmikroskop müßten Hand in Hand mit Strukturbestimmungen gehen.

4. Untersuchte Binärschnitte und ternäre Zusammensetzungen

Als Grundlage für die Berechnung der Zusammensetzung von binären Schnitten und ternären Zusammensetzungen dienten auf ein Kation normierte (Me_1O_x) Molgewichte (siehe S. 43). Für alle isothermen Schnitte ($1100, 1000, 900$ und 800°C) wurden folgende Konzentrationsschnitte untersucht (vergl. Abb. 19):



Zur eingehenden Kenntnis der Phasenbeziehungen bei 1100°C wurden zusätzlich noch weitere Mischreihen mit heterogenen Mischungen hergestellt:



Darüber hinaus erwies es sich als notwendig, in den ternären Teilsystemen



gezielte Probenpunkte zu setzen, um die Erstreckung ternärer Phasenfelder zu erfassen.

5. Der isotherme Schnitt bei 1100°C

Während hinsichtlich der Existenz von Mischverbindungen frühere Bearbeiter (siehe S. 79) schon wesentliche Ergebnisse geliefert haben, mußte sich die bisherige Kenntnis der Phasenbeziehungen in diesem System fast ausschließlich auf die von MILLER et al. (1961) durchgeführten Untersuchungen bei 1100°C stützen. Die Fortführung dieser Untersuchungen, die darüber hinaus noch auf die tieferen isothermen Schnitte bei 1000, 900 und 800°C (siehe S.160) ausgedehnt wurden, führten zwar zu einer eingehenderen Kenntnis der Gegebenheiten, doch ergaben sich eine Reihe von Fragen, die neben strukturellen Problemen

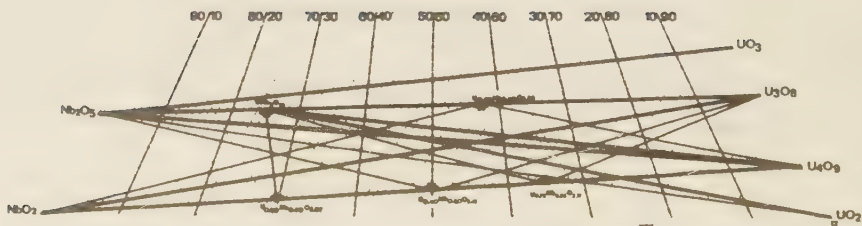
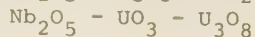
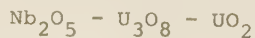


Abb. 19: Der untersuchte Konzentrationsbereich im System
Nb - O - U:

— Konzentrations-Schnitte bei: 800°C
900°C
1000°C
1100°C

— zusätzliche Konzentrations-Schnitte
bei 1100°C

Ternäre Probenpunkte bei 1100°C wurden in folgenden
Konzentrationsdreiecken gesetzt:



vor allem anomale Koexistenzverhältnisse in diesem System betreffen.

Die eingehenden Untersuchungen bei 1100°C erforderten, daß die Zahl der Proben, bzw. Konzentrationsschnitte, die bei den isothermen Schnitten zwischen 1000 und 800°C benötigt wurde, erheblich erhöht wurde (siehe Abb. 19). Die Lage der Verbindungen im U-Nb-O-System bei 1100°C ist in Abb. 20 gegeben. Die in dieser Abbildung gegebenen Phasenbeziehungen haben bezüglich der Angaben des Kationenverhältnisses einen mittleren Fehler von $\pm 1 \text{ Mol}\%$; für die Sauerstoffkonzentrationen liegt der mittlere Fehler bei $0.01 \text{ Mol}\%$. Die Untersuchungen ergaben folgende Homogenitätsbereiche sowie zweiphasige und dreiphasige Koexistenzen:

A) Homogenitätsbereiche:

- 1) $\text{UO}_{2.0+x}$ weist bei 1100°C eine beachtliche Mischbarkeit mit der Sauerstoffkomponente auf. Doch die Fixierung dieses Hochtemperatur-Phasenbereiches ist wegen der außerordentlich großen Neigung zur Entmischung in $\text{UO}_{2.0+x}$ und U_4O_9 beim Abschrecken der Probe schwierig (siehe S. 78). Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß eine Mischbarkeit bis zu $\text{UO}_{2.0+0.25}$ besteht. Doch zeigen die Röntgendiagramme von Proben in einem kritischen Bereich von $\text{UO}_{2.17}$ bis $\text{UO}_{2.25}$ stets diffuse Reflexprofile. Dabei deuten nicht immer reproduzierbare Ergebnisse sogar darauf hin, daß die Mischbarkeit möglicherweise die Zusammensetzung $\text{UO}_{2.27}$ erreicht. Stöchiometrisches UO_2 kann etwa $5 \text{ Mol}\%$ Nb aufnehmen. Mit steigendem Sauerstoffgehalt nimmt Nb bis auf ca. $2 \text{ Mol}\%$ ab.
- 2) $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ zeigt bei 1100°C einen kleinen Homogenitätsbereich gegen die Uranoxydkomponente, d.h. U_3O_{8-y} . Der Wert für y beträgt etwa $0,13$, was einer normierten Bruttozusammensetzung von $\text{UO}_{2.62}$ entspricht. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Werten, z.B. KOTLAR et al. (1967).

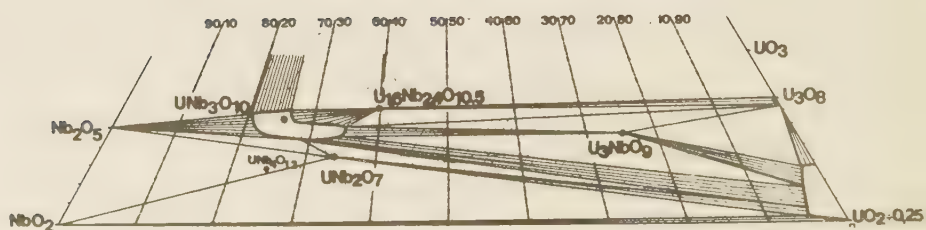
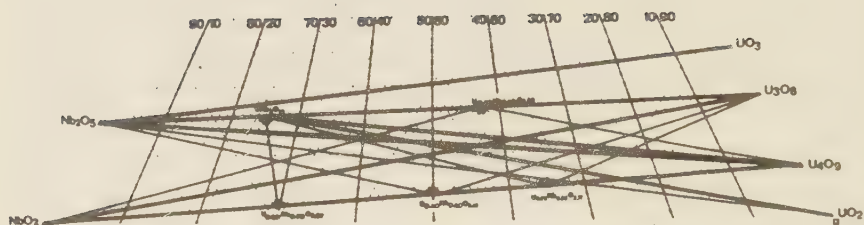


Abb. 20: Der isotherme Schnitt bei 1100°C (unten)
(zur Übersicht wurden oben die untersuchten
Konzentrationsschnitte der Abb. 19 beige-
fügt).

Der Homogenitätsbereich gegen die Nb-Komponenten beträgt ca. 2 Mol%.

3) NbO_2 zeigt keine merkliche Homogenitätsbreite im ternären Bereich.

4) Für die "Niobpentoxide" (" Nb_2O_5 "; "Magneliphasen" siehe S. 70) ist der jeweilige Homogenitätsbereich in Richtung der Sauerstoffkomponente aus Abb. 15 zu entnehmen. Im ternären Bereich wurde keine Mischbarkeit beobachtet.

5) Bei den ternären Verbindungen ist lediglich bei $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ein beachtliches Homogenitätsfeld nachzuweisen (siehe Abb. 20). Am stöchiometrischen Punkt ist die Schwankungsbreite des Kationenverhältnisses $\text{U:Nb} = 0.20:0.80$ bis $0.26:0.74$. In Richtung der Sauerstoffkomponente ergibt sich bei konstanter Homogenitätsbreite in Richtung der Kationen ein Bereich von 0,52 Mol, d.h. $\text{UNb}_3\text{O}_{10.52}$, bzw. bei normierter Schreibweise $\text{U}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{2.63}$. Eine weitere Mischfähigkeit besteht mit dem Urandioxid. Hier dehnt sich der Homogenitätsbereich bei abnehmender Sauerstoffbreite bis zu einem Kationenverhältnis U:Nb von $0.35:0.65$ aus.

6), 7), 8) Für $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$, U_3NbO_9 und UNb_2O_7 wurden keine merklichen Homogenitätsbereiche festgestellt; es gelang nicht einmal, diese Verbindungen homogen zu isolieren.

B) Zweiphasige Koexistenzen:

sind für folgende Verbindungen nachgewiesen bzw. wahrscheinlich (?). (Diejenigen Koexistenzen, die zudem noch mit $\{^x\}$ versehen sind, werden in nachfolgend beschriebenen Einzeluntersuchungen noch gesondert beschrieben; in Klammer befindliche Konzentrationsangaben geben die Bruttokonzentration des Grenzmischkristalls an).

- 1) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{O}$
- 2) " Nb_2O_5 " - NbO_2
- 3) " Nb_2O_5 " - $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{U}_{0.20+0.08}\text{Nb}_{0.80-0.08}\text{O}_{2.63-0.15}$)
- 4) " Nb_2O_5 " - UNb_2O_7 (?) ($\times$)
- 5) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{U}_{0.20+0.06}\text{Nb}_{0.80-0.06}\text{O}_{2.62}$) - O
- 6) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{U}_{0.26+0.09}\text{Nb}_{0.74-0.09}\text{O}_{2.63-0.10}$) - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ (
- 7) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{U}_{0.35}\text{Nb}_{0.65}\text{O}_{2.53}$) - U_3O_8 (?)
- 8) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{U}_{0.35-0.01}\text{Nb}_{0.65+0.01}\text{O}_{2.53-0.03}$) - U_3NbO_9 (?) ($\times$)
- 9) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{U}_{0.32-0.07}\text{Nb}_{0.68+0.07}\text{O}_{2.50-0.01}$) - $\text{UO}_{2.17-0.12}$
($\text{U}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_{2.17-0.12}$) ($\times$)
- 10) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{U}_{0.28}\text{Nb}_{0.72}\text{O}_{2.48}$) - UNb_2O_7 (?)
- 11) $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5} - \text{O}$
- 12) $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5} - \text{U}_3\text{O}_8$ (?)
- 13) $\text{U}_3\text{NbO}_9 - \text{U}_3\text{O}_8$
- 14) $\text{U}_3\text{NbO}_9 - \text{UO}_{2.25-0.08}$ ($\text{U}_{0.18}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{2.25-0.08}$) ($\times$)
- 15) $\text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{UO}_{2.05-0.02}$ ($\text{U}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{2.05-0.02}$) ($\times$)
- 16) $\text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{NbO}_2$ (?)
- 17) $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{O}$
- 18) $\text{NbO}_2 - \text{UO}_{2.02-0.02}$ ($\text{U}_{0.97+0.03}\text{Nb}_{0.09-0.03}\text{O}_{2.02-0.02}$)

C) Dreiphasige Koexistenzfelder:

Die oben aufgeführten Zweiphasenkoexistenzen begrenzen 11 nachgewiesene bzw. wahrscheinliche (?) Dreiphasen-Koexistenzen:

- 1) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{O}$

- 2) " Nb_2O_5 " - $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UNb_2O_7 (?) ($\times$)
- 3) " Nb_2O_5 " - UNb_2O_7 - NbO_2 (?) ($\times$)
- 4) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ - O
- 5) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ - U_3O_8
- 6) $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ - U_3O_8 - O
- 7) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3O_8 - U_3NbO_9
- 8) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.17}$ ($\text{U}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_{2.17}$) (?) ($\times$)
- 9) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{UO}_{2.05}$ ($\text{U}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{2.05}$) - UNb_2O_7
- 10) UNb_2O_7 - $\text{UO}_{2.0}$ - NbO_2
- 11) UNb_2O_7 - NbO_2 - " Nb_2O_5 "

Zu den mit (?) und/oder ($\times$) markierten Koexistenzen seien hier noch einige Erläuterungen angefügt:

Die Koexistenz von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ mit $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ wurde von den früheren Bearbeitern im Konzentrationsschnitt $\text{NbO}_{2.5}$ - $\text{UO}_{2.66}$ beschrieben, wobei die letztgenannte Verbindung von TRUNOV et al. (1963) als $\text{UNbO}_{5.17}$ bezeichnet wird. Diese Angaben stehen im Widerspruch zu den eigenen Untersuchungen: In dem genannten Konzentrationsschnitt ergab sich eine Dreiphasen-Koexistenz (C/6). Erst die Verwendung von UO_3 , das als eine bei den Untersuchungstemperaturen instabile Verbindung bei seinem thermischen Zerfall zu U_3O_8 gleichzeitig hohe Sauerstoffdrücke erzeugt, führte zur Feststellung der genannten zweiphasigen Koexistenz (B/6), womit sich zugleich die schon bereits erwähnte Sauerstoffvariabilität der $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ -Komponente ergab (siehe S. 97). Weiterhin im Gegensatz zu den Literaturangaben ermittelte sich als Verhältnis U:Nb nicht der erwartete Wert von 0.5:0.5, sondern einer von 0.4:0.6, sodaß auch die ursprüngliche Bezeichnung geändert wurde (siehe S. 84). Merkwürdigerweise konnte $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ ebensowenig homogen dargestellt

werden wie die eigentlich zwischen $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ und U_3O_8 zu fordernde zweiphasige Koexistenz (B/12). Der "Grenzmischkristall" von $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ gegen U_3O_8 ist in allen Mischungen stets von einem erheblichen Anteil von UNb_3O_{10} begleitet (siehe S.115). Wahrscheinlich läßt sich der hier erforderliche hohe Sauerstoff-Partialdruck von $> 0.2 \text{ atm } O_2$ (explodierende Quarzglasampullen!) bei den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht erreichen. Da aber möglicherweise auch komplizierte Gegebenheiten vorliegen könnten, wurde der fragliche Zweiphasenbereich eingehender untersucht (siehe S.112).

Die Existenz der Zweiphasenlinie $UNb_3O_{10} - U_3O_8$ (B/7) konnte möglicherweise aus wiederum experimentellen Gründen (genaue Einstellung des hohen PO_2 !) nicht nachgewiesen werden, muß jedoch aus den übrigen Koexistenzbeziehungen als wahrscheinlich betrachtet werden.

Ein weiterer Bereich unsicherer Koexistenzbeziehungen liegt zwischen UNb_3O_{10} und $UO_{2.0+0.25}$ vor: So ist zunächst die Koexistenz $UNb_3O_{10}-U_3NbO_9$, die sich auf Grund der Verbreitung von U_3NbO_9 eigentlich als ein schmales zweiphasiges Feld darstellten müßte, nicht gesichert. Stets ist hier $UO_{2.25}$ in geringen Spuren anwesend. Anomale Verhältnisse, die nicht im Sinne der Thermodynamik der Mischphasen zu verstehen sind, ergaben eingehende Untersuchungen in den binären Koexistenzen $UNb_3O_{10}-UO_{2.0+0.17}$ (B/9), $U_3NbO_9-UO_{2.25}$ (B/14) und in dem Dreiphasendreieck $UNb_3O_{10}-U_3NbO_9-UO_{2.17}$ (C/8) (siehe S. 98).

Gegenstand weiterer Bearbeitung war die Komponente UNb_2O_7 und deren Koexistenzen im System. Bezüglich der Komponente $UO_{2.0+0.08}$ ergibt sich zunächst ein normales Zweiphasenfeld (B/15), dessen Lage und Ausdehnung durch eine Reihe enggesetzter (Quer-) Profile (0,2 Mol% O-Abstand) in Richtung der Sauerstoffkomponente bestimmt wurde. Abweichend von einem normalen Befund sind jedoch die Koexistenzen $UNb_3O_{10}-UNb_2O_7$ (B/10) und $UNb_2O_7-NbO_2$ (B/16). Für die Komponente Nb_2O_5 haben diese

Koexistenzlinien die Funktion einer Schranke zu Konzentrationsbereichen mit höherem Urangelhalten. Für $\text{UO}_{2.0+0.08}$ hingegen gilt diese Gleichgewichtsgrenze nicht. So findet sich sowohl in dem ternären Phasendreieck Nb_2O_5 - $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UNb_2O_7 (C/2) als auch in dem Dreieck Nb_2O_5 - UNb_2O_7 - NbO_2 (C/3) das Urandioxid als vierte Komponente. In Vorwegnahme der Befunde, die bei den isothermen Schnitten bei niedrigeren Temperaturen erhalten wurden, ergibt sich, daß dort statt der zweiphasigen Koexistenz von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UNb_2O_7 (B/10) diejenige von Nb_2O_5 - UO_2 besteht. Möglicherweise ist der isotherme Schnitt bei 1100°C dem Punkt der Koexistenzänderung so nahe, daß infolge des nicht beliebig schnellen Abschreckungsvorganges bei den Proben im Reaktionsprodukt UO_2 auftritt. Eine solche Erklärung kann jedoch nicht das Auftreten von UO_2 im Dreiphasendreieck Nb_2O_5 - UNb_2O_7 - NbO_2 (C/3) verständlich machen.

Im Konzentrationsdreieck UO_2 - Nb_2O_5 - NbO_2 finden sich noch diffuse Reflexe einer weiteren, wahrscheinlich instabilen Komponente. Der Literaturvergleich mit KELLER (1964) legt nahe, daß es sich hier um die über 1200°C homogen dargestellte Verbindung $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($=\text{UNb}_4\text{O}_{12}$) handelt (siehe auch S. 89).

Mit einer Ausnahme kann im gesamten ternären Konzentrationsbereich keine quantitative Angabe über die Größe von Sauerstoff-Partialdrücken gemacht werden. Diese Möglichkeit ist gegeben, wenn für eine Probenreihe, die den gesamten Metallkonzentrations-Bereich umfaßt, eine Temperung an Luft vorgenommen wird. Die bei 1100°C koexistierenden Grenzmischkristalle sind dann: $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ - U_3O_8 (C/5) und Nb_2O_5 - $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (B/3). Damit ergibt sich eindeutig, daß der "sauerstoffreichere" Teil des Homogenitätsfeldes von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, nämlich $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ einen Partialdruck aufweist, der über dem Normaldruck von ca. 0.2 atm Sauerstoff liegt.

Für $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ ergibt sich, daß der O_2 -Partialdruck dieser Verbindung wohl generell über dem O_2 -Partialdruck der Luft liegt.

6. Einzeluntersuchungen bei 1100°C

6.1 Vorbemerkungen

Die Einzeluntersuchungen, auf die bereits im vorigen Kapitel verwiesen wurde, befassen sich mit drei Bereichen des U-Nb-O-Systems; die nochmals in dem Phasendiagramm der Abb. 21 dargestellt sind, wobei hier die Konzentrationsberechnungen auf Me_1O_x -normierten Molgewichten beruhen.

- 1) Der Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$, der das Homogenitätsfeld von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und das zweiphasige Koexistenzfeld mit $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ umfaßt.
- 2) Der Bereich zwischen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.0+0.25}$, in dem sich der große Homogenitätsbereich von $\text{UO}_{2.0+0.25}$ und die verschiedenen Koexistenzbereiche zwischen den Komponenten befinden.
- 3) Der Bereich (Nb_2O_5) - UNb_2O_7 - $\text{UO}_{2.0+0.25}$, in dem die zweiphasige Koexistenz der Komponenten UO_2 - UNb_2O_7 und deren Gleichgewichtsbeziehung zu Nb_2O_5 zur Diskussion steht.

Diese Untersuchung der heterogenen Bereiche ging auf die zunächst auffallende Beobachtung zurück, die sich bei der qualitativen Phasenanalyse ergab, daß die betrachteten Komponenten zum Teil Parameteränderungen zeigen, die auch nicht als "Schnitteffekte von Koexistenzlinien" zu interpretieren sind. Auch die Möglichkeit, daß ein experimentelles Endstadium der Reaktionen, das i.a. bei Oxiden gleichbedeutend mit einer Einstellung des Gleichgewichts ist, nicht erreicht wurde, konnte nach eingehender Überprüfung der Experimente ausgeschlossen werden. Somit ergab sich ein Befund, der nicht im gewöhnlichen

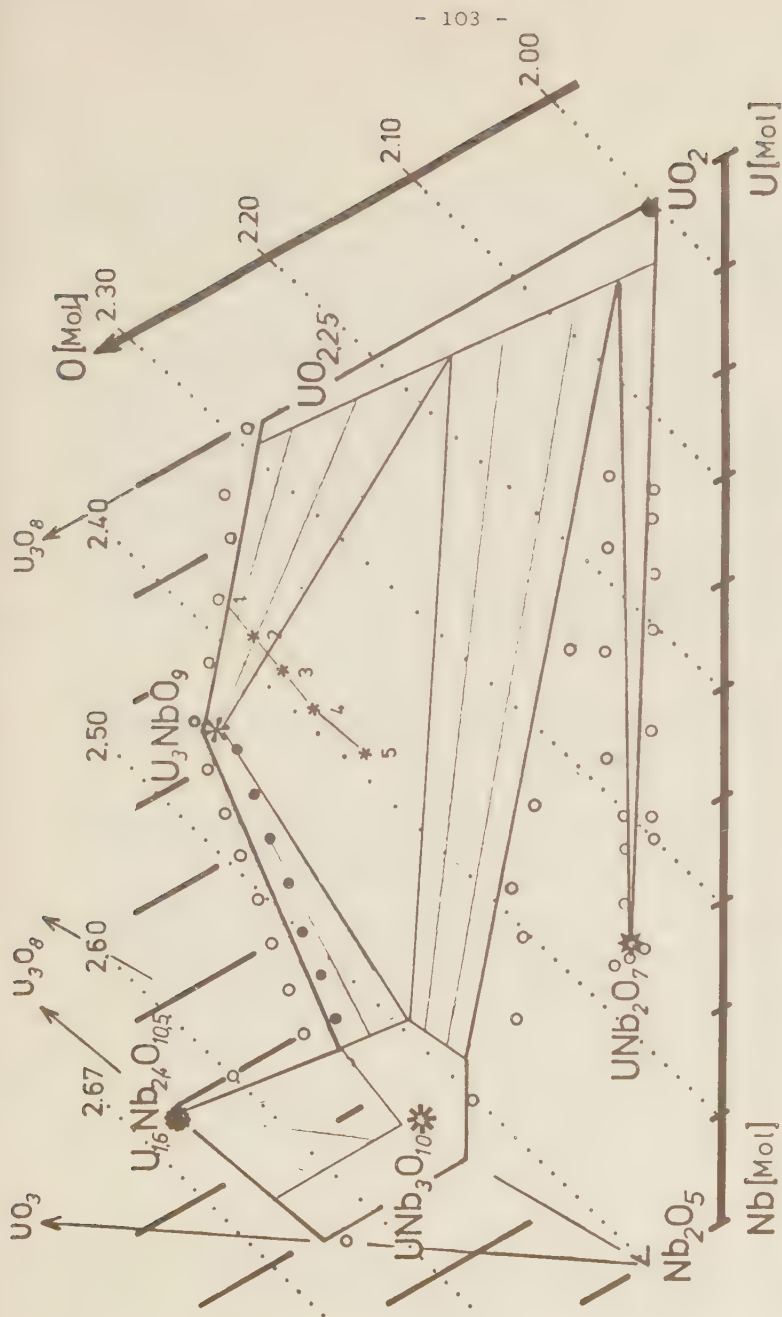


Abb. 21: Der untersuchte isotherme Schnitt bei 1100°C; es sind hier lediglich die drei untersuchten Bereiche $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$, $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.0+0.25}$ sowie $(\text{Nb}_2\text{O}_5) \cdot \text{UNb}_2\text{O}_7$ - UO_2 wiedergegeben. Die Darstellung in diesem Nb_2O_5 - UO_2 - U_3O_8 -Konzentrationsdruck beruht auf Me_1O_x -Normierung! • Geringe Anteile von $\text{UO}_{2.0+0.25}$ in dem "zweiphasigen" Koexistenzfeld $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 Schnittlage der in Abb. 29 untersuchten U_3NbO_9 -Proben.
 o heterogene Proben der angrenzenden, nicht näher untersuchten Koexistenzen.

Sinn der Thermodynamik der Mischphasen zu entsprechen schien. Zu dieser ersten Beobachtung anomalen Verhaltens in heterogenen Phasenbereichen kamen die strukturellen Befunde der bereits beschriebenen metrischen Analogien zwischen den ternären Mischverbindungen und dem Urantioxid (siehe Seite 121, 152). Um weitere stützende oder widerlegende Hinweise zu sammeln, wurden weitere Untersuchungen, wie Parametermessungen, röntgenographische quantitative Phasenanalysen und Dichtemessungen vorgenommen. Zu letzteren soll noch eine in die Methode einführende, allgemeine Bemerkung der Untersuchungs-Beschreibung vorangestellt werden. Methodische Anmerkungen für den speziellen Fall der dreikomponentigen Phasenanalyse im Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.0+0.25}$ werden bei dem entsprechenden Kapitel eingeschoben.

6.2 Dichtemessungen als qualitative Bestimmungsmethoden von Fehlordnungstypen

6.21 Röntgenographische Dichte (ρ_x), Realdichte (ρ_R) und Fehlordnungs-Modelle bei Mischkristallen

Die Dichte ρ von kristallinen Substanzen ist eine physikalische Größe, die in engem Zusammenhang zum Kristallbau steht. Ihre Bestimmung aus dem Quotienten der Zahl der chemischen Formeleinheiten (Z) multipliziert mit dem Molekulargewicht (M) und dem röntgenographisch ermittelten Volumen der Einheitszelle (V) multipliziert mit der Avogadroschen Zahl N_L ergibt mit

$$(1) \quad \rho_x = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_L}$$

eine ideale Größe. Die mit allen sonstigen Methoden der Dichtebestimmung (siehe oben) ermittelbare reale Dichte ρ_R beinhaltet

Abweichungen, die

- a) von makroskopischen bis mikroskopischen Baufehlern (Störungen, Porenräume, Einlagerungen usw.) von den Größenordnungen bis 10^{-5} cm,
- b) von submikroskopischen Baufehlern rühren.

Bei letzteren stehen Mosaikstrukturen, Versetzungen und dergl. als relativ grobe Baufehler der Dimension zwischen 10^{-5} bis 10^{-7} dem atomaren Baufehlern gegenüber, deren Größenordnung im 10^{-8} cm-Bereich liegt.

Diese Vielzahl von Einflüssen macht zunächst eine Zuordnung der Abweichungen der Realdichte von der idealen auf ein oder eine Gruppe von Fehlerphänomenen nicht möglich. Erst eine kontrollierte Beeinflussung von Fehlerquellen verspricht Aussicht auf Erfolg. So bietet sich bei stöchiometrischen Mischkristallen eine physikalische Kontrolle vor allem der nichtatomaren Baufehler an. Für nichtstöchiometrische Mischkristalle eröffnet sich darüber hinaus eine zusätzliche Möglichkeit, mittels gezielter Veränderung des Chemismus im Bereich der atomaren Baufehler charakteristische Struktureigenschaften und Defektmechanismen zu erfassen. Denn die vergleichende Betrachtung zeigt, daß bei gleicher physikalischer Bildungsgeschichte für die Baufehler eine Mischkristallreihe, die die atomare Größenordnung überschreiten, eine gleiche statistische Verbreitung und Häufigkeit angenommen werden kann. Im atomaren Bereich dagegen müssen bei veränderlichem Chemismus bestimmte strukturcharakteristische Mischungsmechanismen erzeugt werden, die sich bei Dichtemessungen als ein Gang der Dichte, $\Delta\rho$, zu erkennen geben. Dieser Dichtegang einer Mischkristallreihe erlaubt eine qualitative Interpretation des Mischverhaltens, bzw. des Mischungsmechanismus, wobei die Annahme, daß für gewisse Konzentrationsbereiche jeweils ein Typ von Mischordnung bzw. Fehlordnung vorherrschend ist, zunächst plausibel, aber nicht belegbar ist.

In Mischkristallen können grundsätzlich vier nulldimensionale Defekttypen auftreten:

- 1) Bildung von Leerstellen,
- 2) Besetzung von Zwischengitterplätzen,
- 3) Substitution einer Atomsorte durch eine andere mit verschieden großer gleichartiger Ladung,
- 4) Vertauschung von Ionen entgegengesetzter Ladung.

Während Substitution als ein allgemeiner, sehr häufig auftretender Defekttypus gelten kann, der die jeweils aus den stöchiometrischen Verhältnissen zwischen den Mischkomponenten heraus bedingten Fehlertypen 1) oder 2) oft begleitet, ist der Fall der Vertauschung der energetisch ungünstigste und bislang noch kaum beobachtet. Daß das Mischverhalten eines Kristalls von einem dieser vier Defekttypen ausschließlich beherrscht wird, ist i.a. nur für kleine Mischkonzentrationsbereiche zu erwarten. Bei größeren Mischphasenbreiten ist mit Bildung von Fehlerassoziaten zu rechnen.

Geht man von einer Mischbarkeit zwischen zwei stöchiometrischen Komponenten $A_m X_n$ und $B_p X_q$ aus, so läßt sich für die jeweils als Wirtskristall betrachtete Komponente der charakteristische Dichtegang zweier Grenzfälle berechnen:

- a) für Anionenkonstanz mit Defekten im Kationenteilgitter
- b) für Kationenkonstanz mit Defekten im Anionenteilgitter

Bei vorgegebener Stöchiometrie der Mischkristalle läßt sich zunächst rein qualitativ feststellen, welche Defekttypen an die beiden Grenzfälle gebunden sein müssen.

Für den Grenzfall der Anionenkonstanz werden zunächst die beiden Anionenteile der Mischkomponenten auf gleiche Größe gebracht, d.h.

$$(A_m X_n) \cdot \frac{q}{n} \sim B_p X_q \quad \text{bzw.} \quad \frac{A_m X_n}{n} \sim B_p X_q$$

In Abhängigkeit von der Größenrelation

$$\frac{m}{n} > p \text{ oder } \frac{m}{n} < p$$

ergeben sich für die jeweiligen Komponenten verschiedene Defektypen.

Für den Fall, daß $\frac{m}{n} > p$ ermittelt sich für die Komponente $A_m X_q$ bei Zumischen von $B_p X_q$ ein Kationenunterschub, der sich in Form von Leerstellen im Kationenteilgitter bemerkbar machen muß: $[A] : (V_k)$.

Bei der Komponente $B_p X_q$ sind dagegen bei Zumischen von $A_m X_q$ überschüssige Kationen auf Zwischengitterplätzen unterzubringen: $[A] : (K_1)$.

Für den Fall, daß $\frac{m}{n} < p$ sind die Verhältnisse umgekehrt: Bei $A_m X_q$ sind mit Kationen auf Zwischengitterplätzen zu rechnen, und bei $B_p X_q$ treten Leerstellen im Kationenteilgitter auf.

In beiden Fällen ergibt sich, daß zwischen den Dichten der beiden Komponenten ein theoretischer, linearer Dichtegang über den gesamten Konzentrationsbereich besteht.

Bei Berechnung der Dichten für kationenkonstantes Mischverhalten erfolgt zunächst die Umrechnung auf gleiche Kationenanteile:

$$(A_m X_n) \cdot \frac{p}{m} \sim B_p X_q \quad \text{bzw.} \quad A_p X_{\frac{n}{m}} \sim B_p X_q$$

Auch hier ist wieder die Größenrelation

$$\frac{n}{m} > q \text{ oder } \frac{n}{m} < q \quad \text{entscheidend.}$$

Für den Fall, daß $\frac{n}{m} > q$ ergibt sich für die Komponente $A_p X_{\frac{n}{m}}$

Anionenüberschuß, d.h. es ist mit Anionen auf Zwischengitterplätzen zu rechnen: $[K]:(X_i)$.

Bei der Komponente $B_p X_q$ ist hingegen Leerstellenbildung wahrscheinlich: $[K]:(V_x)$.

Umgekehrt wiederum liegen die Verhältnisse bei $\frac{n}{m} < q$.

6.22 Berechnung von Modelldichten von Mischkristallen mit ionenkonstanten Teilgittern

Zur Berechnung der Dichte eines Mischkristalles wird die Beziehung (1) geringfügig modifiziert, indem statt des Molekulargewichts und des Volumens der Elementarzelle der Reinkomponente die entsprechenden Größen der Mischphase berücksichtigt werden, sodaß

$$(2) \quad \rho_{X(Mxx)} = \frac{Z \cdot M_{(Mxx)}}{V \cdot N_L}$$

Das Molekulargewicht der Mischphase ergibt sich aus der Summe der Molzahlen $n_A, n_B, \dots, n_I$ der beteiligten Reinkomponenten:

$$M_{(Mxx)} = n_A \cdot A_m \cdot X_n + n_B \cdot B_p \cdot X_q$$

Für eine Normierung einer binären Mischreihe auf Kationenkonstanz gilt

$$M_{(Mxx)} = p [n_A \cdot A_m X_n] + m [n_B \cdot B_p X_q]$$

so daß die ideale Dichte

$$\rho_{X(Mxx)} = \frac{Z \cdot \{p \cdot n_A \cdot A_m X_n + m \cdot n_B \cdot B_p X_q\}}{V \cdot N_L} \quad \text{ist.}$$

Für eine Normierung auf Anionenkonstanz gilt:

$$M'_{(Mxx)} = q \cdot [n_A \cdot A_m X_n] + n [n_B \cdot B_p X_q]$$

so daß die ideale Dichte

$$\rho'_{X(Mxx)} = \frac{Z \cdot \{q \cdot n_A \cdot A_m X_n + n \cdot n_B \cdot B_p X_q\}}{V \cdot N_L} \quad \text{ist.}$$

Für den direkten Vergleich der errechneten Modelldichten ρ und ρ' bedarf es noch eines Korrelationsfaktors K . Er berechnet sich über das Verhältnis der Molenbrüche x und x' , denn diese geben die Konzentration an, mit der die Reinkomponenten $A_m X_n$ und $B_p X_q$ jeweils an den auf Kationenkonstanz oder Anionenkonstanz normierten Mischreihen beteiligt sind.

Für die Komponente $A_m X_n$ gilt:

$$x_{(A_m X_n)} = \frac{p \cdot n_A}{p \cdot n_A + m \cdot n_B} = \frac{n_A}{n_A + \frac{m}{p} \cdot n_B}$$

$$x'_{(A_m X_n)} = \frac{q \cdot n_A}{q \cdot n_A + n \cdot n_B} = \frac{n_A}{n_A + \frac{n}{q} \cdot n_B}$$

Und für den Korrelationsfaktor K zwischen den Molenbrüchen x' und x bzw. zwischen den Dichten ρ' und ρ

$$\frac{x'}{x} = K \quad \text{bzw.} \quad \frac{\rho'}{\rho} = K$$

errechnet sich

$$x' = \frac{n_A + \frac{n}{q} \cdot n_B}{n_A + \frac{m}{p} \cdot n_B} \cdot x$$

bzw.

$$\rho' = \frac{n_A + \frac{n}{q} \cdot n_B}{n_A + \frac{m}{p} \cdot n_B} \cdot \rho$$

Für die auf $B_{p,q}X_q$ bezogenen Berechnungen der Dichtemodelle gilt das gleiche Schema.

Der Vergleich zwischen dem experimentellen Befund und diesen auf Kationenkonstanz bzw. Anionenkonstanz berechneten Modell-dichten erlaubt nun nächst die Feststellung, ob sich das untersuchte Mischphasensystem nach einem der beiden Fehlordnungsmodelle richtet. In einem weiteren Schritt muß versucht werden, zu entscheiden, ob mit isolierten oder mit assoziierten Defekten zu rechnen ist. Möglicherweise kann dies aus den strukturellen Gegebenheiten erschlossen werden.

6.23 Dichten von anomal heterogenen Kristallphasen

Da in den nachfolgend geschilderten Untersuchungen Beobachtungen aus mehrphasigen Koexistenzbereichen beschrieben werden, bei denen röntgenographische Befunde und Dichtemessungen nahelegen, daß es sich um anomale Erscheinungen handelt, soll versucht werden, bezüglich der Dichtemessungen die Unterscheidungskriterien hierfür kurz darzustellen.

Liegen Dichtemessungen von heterogenen Proben vor, deren Röntgendiagramm vermuten läßt, daß hier Anomalien vorliegen, wie diese z.B. gegeben sein könnten bei

Parameteränderungen der Komponenten in der Mischphase in Abhängigkeit von Bruttokonzentrationsänderungen, die in zwei-

phasigen Bereichen nicht als Schnitteffekte von Koexistenzlinien zu erklären sind und in drei- und mehrphasigen Bereichen theoretisch ausgeschlossen sind, und bei

veränderlichen Linienprofilen einzelner oder mehrerer Reflexe, so ergeben sich damit zunächst die Bruttodichte der Mischphase. Im normalen Fall einer Heterogenität muß die Bruttodichte eines mehrphasigen Kristallisates einen linearen Gang aufweisen, d.h. es besteht eine lineare Dichteänderung zwischen den Komponenten. Da ein Fall von anomaler Heterogenität sich nicht unbedingt nur in einem anomalen Verhalten der Bruttodichte äußert, muß zusätzlich das Verhalten der Komponententeile in der Mischphase durch eine quantitative Phasenanalyse überprüft werden. Der Verlauf der Anteile in einer normalen heterogenen Phase muß mit dem einer sich linear ändernden mechanischen Mischung übereinstimmen, wobei sich mit Hilfe der bestimmten Komponentenanteile die Dichte des Grenzmischkristalls der Komponente ergibt. Ergeben sich abweichende Erscheinungen, so sind diese nicht im strengen Sinne mit dem Heterogenitätsbegriff der Thermodynamik der Mischphasen in Übereinstimmung. Sie bedürfen gesonderter Untersuchung. In solch einem Fall wird es sich als sehr nützlich erweisen, das strukturelle Verhalten der Komponente und ihr Zellvolumen, wenn möglich quantitativ, zu erfassen. Damit bietet sich zugleich eine gewisse Möglichkeit einer Kontrolle der Dichtemessungen.

Für eine Deutung dieser Erscheinungen ergibt sich ein sehr breites Spektrum von Möglichkeiten, das derzeit wohl kaum übersehbar ist. Einige wichtig erscheinende Richtungen einer Diskussion sollen kurz angedeutet werden.

Setzt man voraus, daß, ähnlich wie bei den homogenen Mischphasen, die strukturellen Anomalien im Gitter der fraglichen Komponente auftreten, so kann auch hier versucht werden, die bereits dort angewandte Betrachtungsweise, Kristalldefekte in Hinsicht auf Grenzfälle bestimmter Teilgitterfehlordnungen

zu untersuchen. Hingegen können Dichtemessungen keine Aussagen liefern, falls die Fehlermechanismen an inneren strukturellen Grenzflächen zwischen den an der Mischphase beteiligten Komponenten gebunden sind. Solche weisen z.B. WADSLEY (1963), MAGNELI (1970) und ROTH (1970) in Gestalt von "shear planes" bzw. "shear structures" für verschiedene binäre und ternäre Oxide und Fluoride der Elemente Ti, V, Nb, Cr, Mo und W nach, deren Größe bei einigen Zehner Angström liegt. Ähnliche Gegebenheiten sind auch bei epitaktischen Verwachsungen zu erwarten, die bekanntlich bis in den Bereich makroskopischer Sichtbarkeit reichen (vergl. NEUHAUS 1951). Schließlich ergibt sich noch das weite Feld metastabiler und instabiler Bildungen.

6.3 Der Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$

Der Homogenitätsbereich von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, das Zweiphasengebiet zwischen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$, sowie die Tatsache, daß $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ selbst nicht homogen darzustellen ist, einschließlich der qualitativen Beobachtung von sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken in diesem Bereich wurde bereits auf S. 99 geschildert.

6.31 Die Gitterkonstanten von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$

Die Gitterkonstanten beider Verbindungen im heterogenen Bereich in Abhängigkeit von Konzentrationsänderungen sind in Abb. 22 dargestellt.

Für die $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ -Komponente ergibt sich in Richtung der Sauerstoffkomponente keine über den Fehlerschwankungen liegende Gitterkonstantenänderung. Proben, die mit UO_3 als Mischkomponente hergestellt worden sind und somit im sauerstoffreichen Konzen-

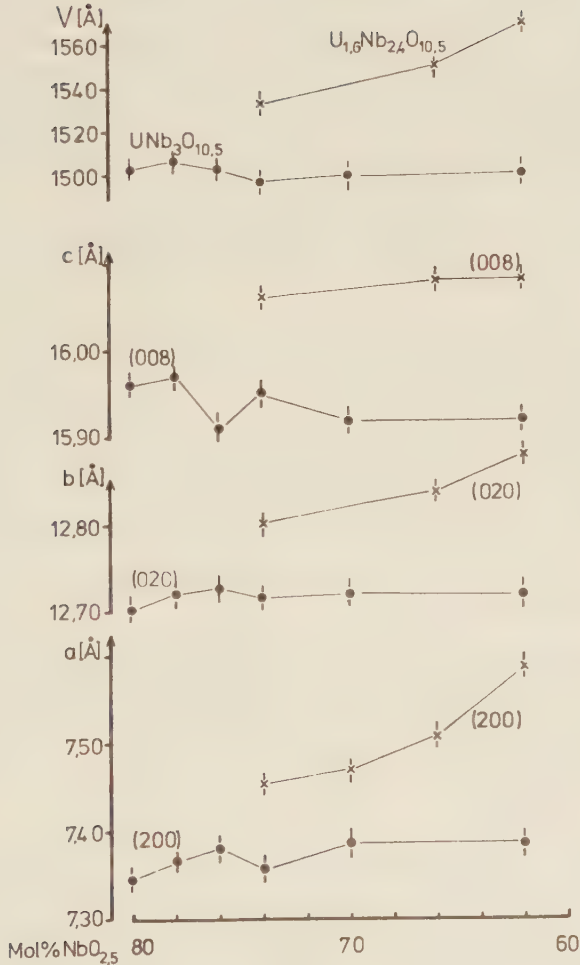


Abb. 22: Elementarzellen-Volumen und Gitterkonstanten von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$. Für $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ liegen nur Werte aus dem Zweiphasengebiet zwischen 60 und 74 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ vor. [Vermessene Reflexe: (008), (020) und (200); die Werte von $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ sind zu Vergleichszwecken verdoppelt (a,b) bzw. vervierfacht (c)]

trationsbereich liegen, lassen - ausgehend von den Zelldaten des Grenzmischkristalls gegen Nb_2O_5 - mit steigenden Urananteilen in der Bruttokonzentration folgende Tendenz erkennen: Geringe Dehnung der Basiskonstanten und geringe Kontraktion in Richtung der c-Konstante bis zur Zweiphasengrenze mit

$\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$. Zu niedrigeren Nb-Gehalten (<74 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$) bleiben die Parameter entsprechend der Zweiphasigkeit unverändert. Das gegenläufige Verhalten der $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ -Gitterkonstanten im "sauerstoffreichen" Homogenitätsbereich bewirkt, daß das Einheitsvolumen nur unwesentlich um 0.05% schwankt.

Die Parameter von $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ hingegen zeigen in diesem genannten Schnitt trotz Heterogenität einen Gang: eine mit abnehmender Nb-Bruttokonzentration steigende Tendenz (der Übersichtlichkeit halber wurden in Abb. 22 die Gitterkonstanten von $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ in doppelter, bzw. vierfacher Größe angegeben !). Die Volumenänderung über den gesamten Bereich beträgt 0.95% und liegt somit deutlich über der von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$.

Für eine Interpretation dieses Befundes ergeben sich zwei Möglichkeiten:

- a) $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ weist eine anomale Zweiphasigkeit mit $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ auf, hier wären z.B. an Verwachsungserscheinungen zu denken. Dafür spräche z.B. die Beobachtung, daß auch keine Zweiphasenkoexistenz zwischen $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ und U_3O_8 darzustellen war.
- b) $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ hat, wenn auch nicht experimentell nachweisbar, eine gewisse Homogenitätsbreite in Richtung der Sauerstoffkomponente. Der betrachtete Probenschnitt kreuzt nun verschiedene Koexistenzlinien und damit ergeben sich Parameteränderungen im Zweiphasenfeld als Veränderung des Grenzmischkristalls von $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ in Abhängigkeit von PO_2 -Änderungen.

6.32 Quantitative Phasenanalyse

Stellt man allzu große Genauigkeitsansprüche zurück, so kann in dem betrachteten zweiphasigen Bereich durch Vergleich der Intensitäten versucht werden, die Menge der beiden Phasen zu bestimmen. Die berechneten Streuintensitäten der beiden Komponenten verhalten sich:

$$I_{\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}} : I_{\text{U}_{1.3}\text{Nb}_{2.7}\text{O}_{10.5}} = 1 : 1.25$$

wobei dank des nicht allzu sehr verschiedenen Chemismus auf eine Absorptionskorrektur oder die sonst nötigen Eichvorkehrungen (siehe unten S.129) verzichtet werden konnte. Aus den Intensitäten der (008)-Reflexe, die aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft der beiden Komponenten eng benachbart liegen, wurden die in Abb. 23 dargestellten Anteile ermittelt:

Wie bereits oben erwähnt, tritt $\text{U}_{1.3}\text{Nb}_{2.7}\text{O}_{10.5}$ erstmals bei 74 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ auf und hat hier ca. 30 Prozentanteile an der Mischphase. Mit sinkendem Niob-Gehalt nimmt der $\text{U}_{1.3}\text{Nb}_{2.7}\text{O}_{10.5}$ -Anteil linear zu. Im Grenzmischkristall gegen U_3O_8 beläuft sich dann das Anteilverhältnis $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5} : \text{U}_{1.3}\text{Nb}_{2.7}\text{O}_{10.5}$ auf etwa 1 : 9.

6.33 Dichtemessungen

Bezüglich der Dichte erwies sich der gesamte Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ als recht differenziert.

Der Homogenitätsbereich von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$:

In Richtung der Sauerstoffkomponente ergaben sich folgende Dichtewerte: Für den stöchiometrischen Punkt beträgt der interpolierte

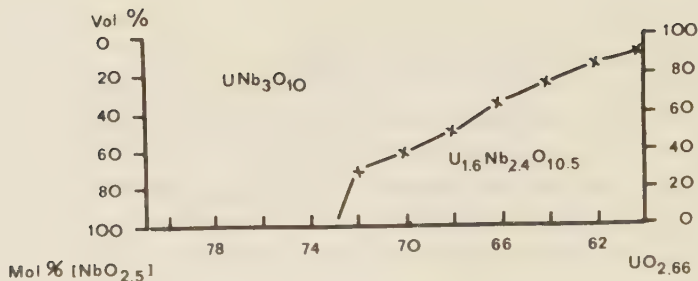


Abb. 23: Ergebnisse der Phasenanalyse im zweiphasigen Konzentrationsschnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$

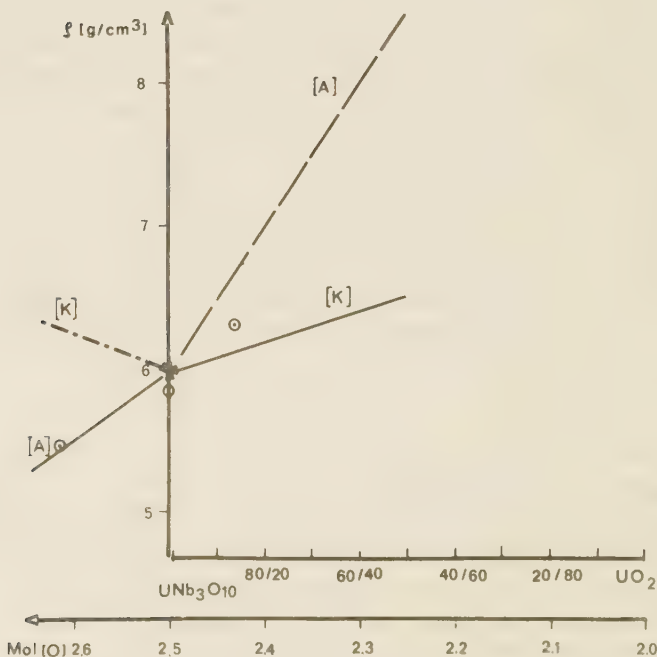


Abb. 24: Dichteprofil durch das Homogenitätsfeld von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (Schnittlage s. Abb. 33: Profilsur (...)) mit Dichtemodellen, die den Gang der Dichte bei anionenkonstanten Teilgitter [A] bzw. kationenkonstanten Teilgitter [K] wiedergegeben (s. Text S. 117), O interpolierter Wert

Wert 5.8 g/cm^3 (siehe Abb. 24 und 33). Dieser steht in guter Übereinstimmung mit dem von CHEVALIER u. GASPERIN (1968) an Einkristallen ermittelten Wert von 5.95 g/cm^3 , bei einem theoretischen Wert von 6.05 g/cm^3 .

Aus Messungen an der Grenze vom heterogenen Bereich mit UO_2 und U_3NbO_9 ergibt sich der gemittelte Wert von 6.3 g/cm^3 . In dem bereits genannten Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ im sauerstoffreichen Konzentrationsbereich ergeben sich bei 76 und 74 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ die Werte von 5.41 und 5.42 g/cm^3 (siehe Tab. X).

Die für eine Interpretation der gemessenen Dichtewerte nötigen Modellvorstellungen gehen bei $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ von dem theoretischen Wert von 6.05 g/cm^3 aus. Darüber hinaus ergaben die röntgenographisch bestimmten Zellvoluminadifferenzen im Homogenitätsbereich, daß diese Volumensänderungen ohne schwerwiegenden Einfluß auf die Dichtemodelle bleiben, so daß sie nicht berücksichtigt werden. Aus Messungen, die im Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_3\text{NbO}_9 - \text{UO}_{2.0+0.25}$ vorgenommen wurden (siehe Seite 137ff) geht hervor, daß $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ gegen UO_2 anionenkonstantes Verhalten bei überschüssigen Kationen auf Zwischengitterplätzen $[\text{K}_1]$ aufweist. Da aber vom stöchiometrischen Punkt aus zu höheren Sauerstoffgehalten bei konstantem Kationenverhältnis $\text{U:Nb} \approx 1:3$ die Dichte nicht zu- sondern abnimmt (5.8 auf 5.4 g/cm^3), siehe Abb. 24, muß zunächst rein qualitativ mit einem Kationenunterschub, d.h. Leerstellenbildung im Kationenteilgitter $[\text{V}_\text{K}]$ gerechnet werden. Der aus Gründen der Elektroneutralität gleichzeitig zu fordernde Wertigkeitswechsel im Kationenteilgitter (wahrscheinlich $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$) bleibt für die Dichte ohne nennenswerten Einfluß, sodaß sich aus dem Dichtedefizit des "sauerstoffreichen" $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ gegenüber dem stöchiometrischen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ein Kationenunterschub von knapp 7% errechnet. Welches der Ionenteilgitter letztlich für diese Leerstellenbildung verantwortlich ist, kann nicht klar beantwortet werden, vermutlich spielt der hohe P_{O_2} von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ im "sauerstoffreichen" Homoge-

nitätsbereich eine wichtige Rolle.

Für einen Schnitt durch den "sauerstoffreichen" Konzentrationsbereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}\text{-U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ ergab sich, daß $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ lediglich für Nb_2O_5 eine merkliche Aufnahmefähigkeit zeigt, siehe S. 97. Die Dichte steigt von 5.41 g/cm^3 bei 76 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ auf 5.56 g/cm^3 bei 78 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ (siehe Tab. X und Abb. 25).

Eine Interpretation der gegen die Phasengrenze mit Niobpentoxid steigenden Dichte kann nicht auf das übliche Modellschema zurückgreifen, da hier bereits ein stark fehlgeordneter Kristall anzunehmen ist. Der Vergleich des jeweils für den Grenzfall der Anionenkonstanz, bzw. Kationenkonstanz berechneten Dichteganges für $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ mit Nb_2O_5 als Mischkomponente zeigt keine Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Der errechnete Dichtegang ergibt für beide Modellvorstellungen einen abnehmenden Dichteverlauf. Die trotz Zumischens einer leichten Komponente steigende Dichte legt vielmehr nahe, daß hier Niob (ca. 3%) auf Leerstellen und/oder Zwischengitterplätzen (Nb_V und/oder Nb_i) eingebaut wird, wobei hier wiederum angenommen werden kann, daß die zur Wahrung der Elektroneutralität nötige Änderung des Sauerstoffbruttogehalts ohne wesentliche Wirkung auf die Dichte bleibt.

Der zweiphasige Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}\text{-U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$:

Die Dichte im zweiphasigen Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}\text{-U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ zeigt mit abnehmenden Nb-Gehalt zunächst zunehmenden Verlauf. Nach einem maximalen Wert von 5.88 g/cm^3 bei 66 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ sinkt diese ab auf den Wert von 5.37 g/cm^3 bei 62 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$. Die Probe des letztgenannten Wertes befindet sich nur noch 2 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ von der dreiphasigen Koexistenz $\text{UNb}_3\text{O}_{10}/\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}/\text{U}_3\text{O}_8$ (siehe S. 99) entfernt. Die genannten Dichtewerte sind in Tab. X und Abb. 25 aufgeführt.

Aufgrund der Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse ergibt

Dichte g/cm ³	gemessen	Komponentenver- hältnis UNb ₃ O ₁₀ : U _{1.6} Nb _{2.4} O _{10.5}	Dichte von U _{1.6} Nb _{2.4} O _{10.5} bei $\rho_{\text{UNb}_3\text{O}_{10}} = 5.40 \text{ g/cm}^3$
Mol% NbO _{2.5}	⊙		(○) 5.40 g/cm ³
78	5.56±0.05	100 : 0	
76	5.41±0.05	100 : 0	
74	5.42±0.05	95 : 5	
70	5.78±0.05	60 : 40	(○) 6.40 g/cm ³
66	5.88±0.05	30 : 70	(○) 6.10 g/cm ³
62	5.37±0.05	10 : 90	(○) 5.40 g/cm ³

Tab. X: Dichtemessungen (⊙) im "sauerstoffreichen" Konzentrationsbereich des Homogenitätsfeldes von UNb₃O₁₀ und im Zweiphasengebiet UNb₃O₁₀-U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5} (vergl. Abb. 32) mit berechneten Dichten der Komponente U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5} (○)

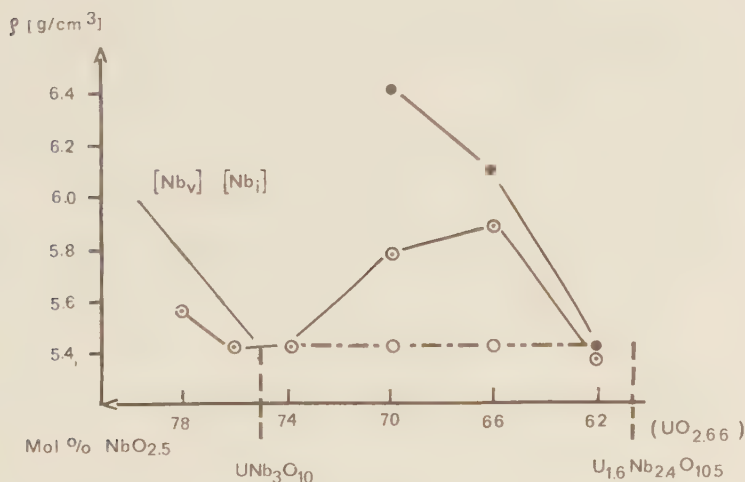


Abb. 25: Dichteschnitt im "sauerstoffreichen" Konzentrationsbereich des UNb₃O₁₀-Feldes und in dem zweiphasigen Koexistenzbereich mit U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}. Anhand der Ergebnisse der quantitativen Analyse berechnete Dichten von U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5} (●); angenommene Dichte der UNb₃O₁₀-Grenzmischkristalle ist 5.40 g/cm³ (○); [Nb_v], [Nb_i]: Dichtegang bei Besetzung von Leerstellen und/oder Zwischengitterplätzen.

sich nun die Möglichkeit, für jeden Meßpunkt die jeweilige Dichte der Komponente $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ zu errechnen, wobei anhand des Parameterverhaltens von UNb_3O_{10} , der bei 74 Mol% $NbO_{2.5}$ ermittelte Dichtewert als konstant betrachtet wird. Das Ergebnis ist in Spalte 4 der Tab. X und in Abb. 25 gegeben.

Für eine Diskussion des für $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ ermittelten Dichteganges zwischen 5.4 bis 6.4 g/cm³ sollen wiederum die schon oben S.114 genannten Möglichkeiten angeführt werden:

- a) anomale Zweiphasigkeit von $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ mit UNb_3O_{10} , die nicht im strengen Sinne thermodynamischen Vorstellungen entspricht: Entsprechend dem Parametergang weist die Komponente $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ in Gegenwart von UNb_3O_{10} noch Mischbarkeit auf. Eine hier nicht vorgeführte Überschlagsrechnung ergab hierbei, daß bei Annahme ähnlicher struktureller Gegebenheiten wie bei UNb_3O_{10} , das steigende U:Nb-Verhältnis von $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ nur dann in Übereinstimmung mit der errechneten Dichte gebracht werden kann, wenn man Leerstellen auf Niob-Positionen annimmt, was generell für das Kationen-teiligitter einen Unterschußmechanismus bedeutet.
- b) Bei der experimentell nicht beweisbaren Annahme eines gewissen Homogenitätsbereiches von $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ in Richtung der Sauerstoffkomponente ergäbe sich ebenfalls ein Dichtegang für diese Mischverbindung. Wegen der derzeitigen Unkenntnis der Lage der Koexistenzlinien im Zweiphasengebiet ist dabei nicht zu entscheiden, ob mit zunehmenden Sauerstoff-Gehalt gleichzeitig die Dichte von $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ zunimmt, oder umgekehrt, abnimmt. Doch kann trotz der fehlenden Orientierung im Konzentrationsbereich hier eine grobe Abschätzung der Zahl der Formeleinheiten aus diesen Dichtebefunden getroffen werden. Aus den drei Werten bei 70, 66 und 62 Mol%, siehe Tab. X, ergibt sich die zwischen 8 und ca. 6.6 schwankende Zahl von Formeleinheiten. Damit ergibt

sich, unter der oben genannten Annahme eines Homogenitätsbereiches für $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ in Richtung der Sauerstoffkomponente, die Vermutung, daß hier ähnlich wie bei UNb_3O_{10} eine Dichteänderung mit Fehlermechanismen im Kationenteilgitter zusammenhängen könnte, möglicherweise besteht hier ebenfalls ein Kationenunterschluß-Verhalten. Eine entferntere Analogie ergäbe sich damit auch zu den von GRONVOLD (1948) entwickelten Vorstellungen bei U_3O_{8-y} , wo ebenfalls ein Unterschlußmechanismus wahrscheinlich gemacht wird.

6.4 Der Bereich UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 - $UO_{2.0+0.25}$

Der betrachtete Bereich UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 - UO_2 weist drei zweiphasige Koexistenzfelder mit UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 (B/8), UNb_3O_{10} - UO_2 (B/9) und U_3NbO_9 - $UO_{2.25}$ (B/14) sowie eine dazwischen befindliche Dreiphasenkoexistenz mit UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 - $UO_{2.17}$ (C/8) auf (siehe Abb. 20). Dabei ergeben sich für das Zweiphasenfeld UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 Einschränkungen, weil in diesem Bereich die Pulverdiagramme stets anhand stark diffuser Reflexe kleine Mengen von der Uranoxid-Komponente zu erkennen geben (siehe S.100).

6.41 Die Gitterkonstanten von $UO_{2.0+0.25}$, UNb_3O_{10} und U_3NbO_9

Als erste Grundlage für eine quantitative Untersuchung der zu nächst rein qualitativen Befunde von anomalen Koexistenzen in diesem Konzentrationsbereich wurden Gitterkonstantenbestimmungen erachtet. Die auf mehreren Schnitten durch das Konzentrationsfeld ermittelten Werte werden, gesondert für die jeweilige Komponente in Übersichtsdiagrammen, siehe Abb. 26 mit 28 wiedergegeben. Besonders bemerkenswert ist das strukturelle Verhalten aller Komponenten in der Dreiphasenkoexistenz

$\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.17}$: Neben Parameteränderungen, die nicht im strengen Sinne mit der Thermodynamik der Mischphasen vereinbar sind, da bei drei- und mehrphasigen Kristallisaten definitionsgemäß lediglich die gleichen Grenzmischkristalle der jeweiligen Komponenten in linear wechselnden Mengenanteilen in der Mischphase enthalten sein dürfen. Zusätzlich lassen die einzelnen Komponenten in den Röntgendiagrammen strukturelle Anomalien in Form von Reflexveränderungen erkennen, auf die bei der Beschreibung der jeweiligen Komponente näher eingegangen wird.

Für die Komponente $\text{UO}_{2.0+0.25}$ sind die Parameterwerte und das Volumen der Elementarzelle in Abb. 26 gegeben. Da die Werte aus dem (200)-Reflex ermittelt wurden, ist wegen des kleinen Beugungswinkels von 16.4° nur der relative Gang der kubischen Gitterkonstanten erkennbar. Es ergab sich für UO_2 $a = 5.472 \text{ \AA}$ bzw. $V = 164 \text{ \AA}^3$ und für $\text{UO}_{2.25}$ $a = 5.430 \text{ \AA}$ bzw. $V = 160 \text{ \AA}^3$. Die von LYNDIS et al. (1963) vorgenommenen Präzisionsbestimmungen erbrachten für $a_{\text{UO}_2} = 5.4706 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ und für $a_{\text{UO}_{2.25}} = 5.4453 \pm 0.0003 \text{ \AA}$.

Die Gitterkonstantenwerte, die an ternären heterogenen Proben ermittelt wurden, lassen aufgrund der verschiedenen bestehenden Koexistenzen eine gewisse Werteverteilung erkennen. Das Ergebnis zeigt, daß der mit Hilfe von Isograden übersichtshalber gegliederte Bereich in gewissen Grenzen mit den ermittelten Koexistenzgrenzen übereinstimmt.

Klammert man die Werte, die im umstrittenen "zweiphasigen" Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 gewonnen wurden, von der Betrachtung aus, so ergibt sich für die zwei anderen Zweiphasenkoexistenzen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2 und U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.25}$ ein normales Bild. Für die erstgenannte Koexistenz machen die Ergebnisse eine geringe Volumenzunahme bei steigendem Sauerstoffbruttogehalt für den Grenzmischkristall wahrscheinlich. Bei der zweiten zweiphasigen Koexistenz ist das Ergebnis nicht eindeutig. Plausibel wäre

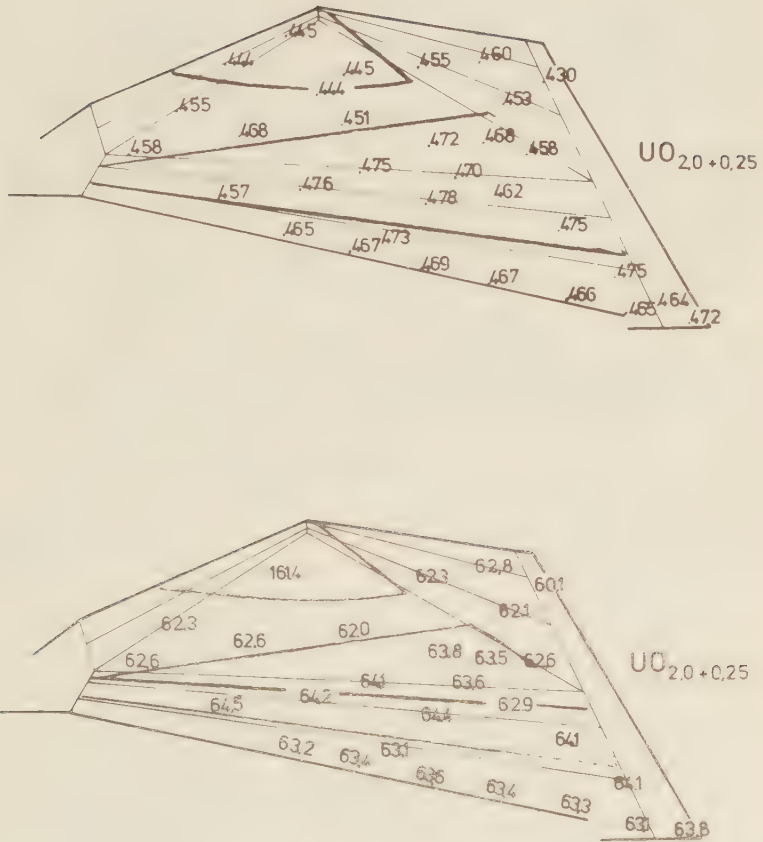


Abb. 26 oben: Gitterkonstanten von $\text{UO}_{2.0+0.25}$

$a = 5, \dots \text{\AA}$

unten: Volumen der Elementarzelle

$V = 16, \dots \text{\AA}^3$

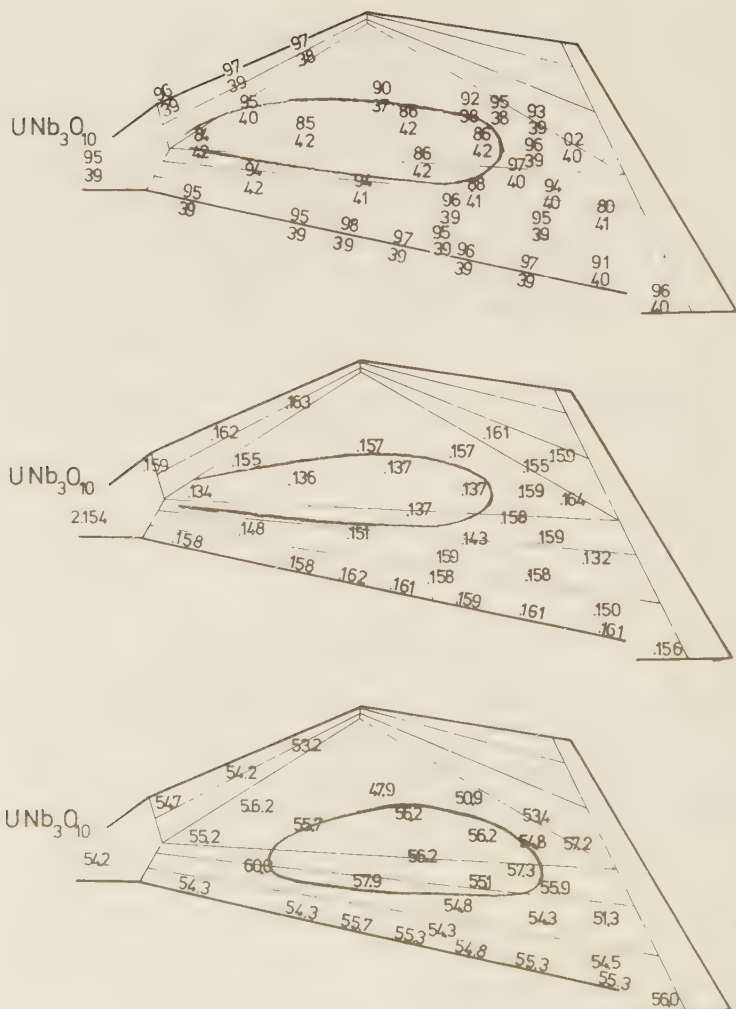


Abb. 27 oben : Gitterkonstanten von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (pseudo-hexagonale
Aufstellung) $a = 7, \dots \text{\AA}$; $b = a\sqrt{3} \text{\AA}$; $c = 15, \dots \text{\AA}$
mitte: Achsenverhältnis $c/a = 2,15$.
unten: Volumen der Elementarzelle, $V = 75, \dots \text{\AA}^3$

eine geringe Volumenabnahme des ternären Grenzmischkristalles, entsprechend dem Verhalten des binären Mischkristalls, bei steigenden Sauerstoff-Bruttogehalt.

Das Dreiphasenfeld weist infolge eines in Richtung der U_3NbO_9 -Komponente abnehmenden Gitterkonstantenganges anomales Verhalten auf. Diesen Hinweis verstärkt noch die zusätzliche Beobachtung, daß die Linien der Urandioxid-Komponente vom zentralen Teil des Dreiphasenfeldes zu höheren Nb-Bruttogehalten hin stark diffuse Höfe aufweisen. In der fraglichen Zweiphasenkoexistenz UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 , wo die Uranoxidkomponente "unerlaubterweise" noch in geringen Mengen auftritt, gestattet die Reflexdiffusität keine zuverlässige Vermessung des Parameters mehr.

Die Zelldaten von UNb_3O_{10} , die im heterogenen Bereich ermittelt wurden, finden sich in Abb. 27. Sie wurden aus den Reflexen (008) und (220) bestimmt.

Das Verhalten der in zweiphasigen Feldern bestimmten Gitterkonstanten ist normal. In der Koexistenz mit U_3NbO_9 ist für den UNb_3O_{10} -Grenzmischkristall bei steigendem Sauerstoffgehalt eine geringe Volumenabnahme bei sinkendem Achsenverhältnis zu erkennen. Der Grenzmischkristall gegen UO_2 weist ein zu dem von UO_2 gegenläufiges Verhalten auf: abnehmendes Volumen und sinkendes Achsenverhältnis bei steigenden Sauerstoffgehalt.

Anomales Verhalten zeigt das Dreiphasenfeld UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 - $UO_{2.17}$, wo sich am Rande zum Zweiphasenbereich UNb_3O_{10} - UO_2 ein Volumenmaximum bei gleichzeitigem minimalen Achsenverhältnis ergibt. Zusätzlich machen sich im Bereich höherer Nb-Bruttokonzentration (>25 Mol% $NbO_{2.5}$) strukturelle Anomalien bemerkbar. Bei relativ hohem Nb-Gehalt ergeben sich bereits deutliche Linienasymmetrien, die bei abnehmenden Nb-Gehalt schließlich zu Reflexaufspaltung ausarten. Hier finden sich auch die bereits oben erwähnten diffusen Reflexe der Uranoxid-Komponente:

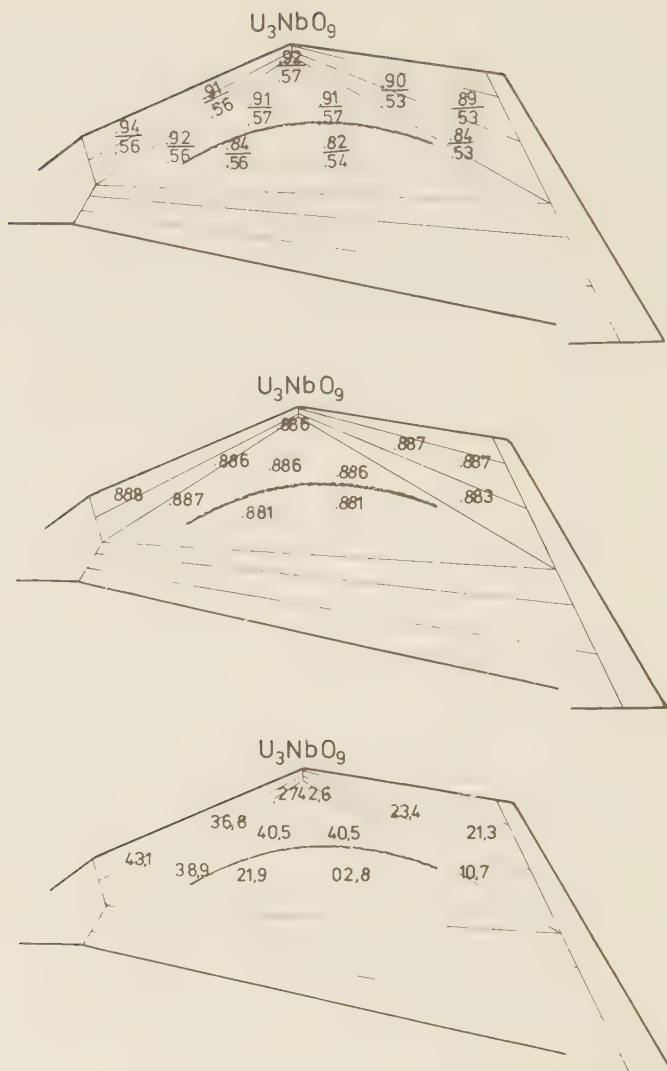


Abb. 28 oben : Gitterkonstanten von U_3NbO_9 ;

a = 14, ... Å, c = 12,5. Å

mitte: Achsenverhältnis c/a = 0.88;

unten: Volumen der Elementarzelle, V = 27..., Å³

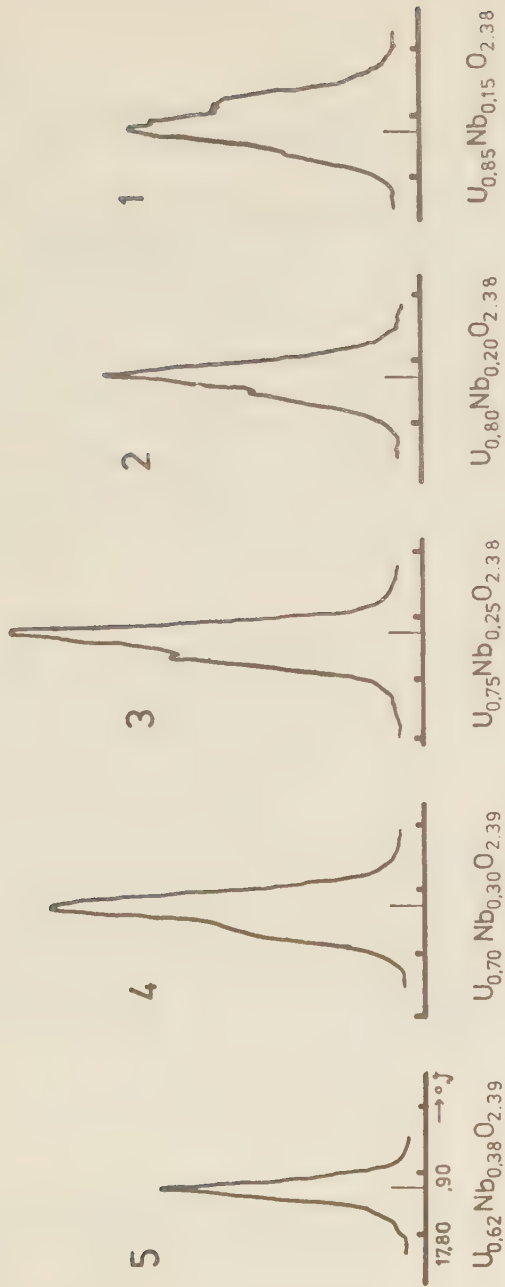


Abb. 29: Die Abhängigkeit des (441) Reflexes von U_3NbO_9 vom U/Nb-Verhältnis bei konstantem Sauerstoffgehalt (bezüglich der Lage im Mischphasenfeld vergl. Abb. 21: Punkte 1-5)

Die U_3NbO_9 -Parameter wurden bei diesen Reihenuntersuchungen aus den (002)- und (240)-Reflex ermittelt.

In der Koexistenz mit UNb_3O_{10} zeigt U_3NbO_9 ein zum Phasentpartner entgegengesetztes Verhalten: bei zunehmenden Sauerstoff-Bruttogehalt beobachtet man ein steigendes Zellvolumen, das gleichzeitig von einem ebenfalls zunehmenden Achsenverhältnis begleitet wird, siehe Abb. 29. In der Koexistenz mit $UO_{2.25}$ ergibt sich ein entgegengesetztes Verhalten von Volumenzunahme (bei zunehmenden Sauerstoffgehalt) und sinkendem Achsenverhältnis. Bei den kubischen Koexistenzpartner $UO_{2.25}$ hingegen ergaben die Untersuchungen, daß eine Richtung einer Volumenänderung nicht deutlich festzustellen ist, aber eine Volumenabnahme entsprechend dem binären Mischkristall an der ternären Grenze mit steigendem Sauerstoff-Bruttogehalt plausibler wäre als umgekehrt, siehe S.122.

Im zentralen Dreiphasenfeld deuten weniger die Parameteränderungen oder die veränderlichen Achsenverhältnisse eine anomale Heterogenität an, als vielmehr das Verhalten einzelner diffuser Reflexe (siehe S. 87). Es zeigt sich, daß vor allem in Richtung veränderlichen U:Nb-Verhältnisses derartige Erscheinungen gegeben sind. Als Beispiel hierfür wird in Abb. 29 die Linienprofiländerung des (441)-Reflexes von U_3NbO_9 dargestellt. Die sauerstoffkonstante Schnittlage ($O_{2.39}$) bei wechselndem U:Nb-Verhältnis (0.85:0.15 bis 0.62:0.38) ist aus Abb. 21 zu ersehen. Das Fehlen von Messwerten im nächsten Bereich zu der Zweiphasenkoexistenz UNb_3O_{10} - UO_2 erklärt sich daraus, daß hier die sehr schwachen Reflexe keine saubere Vermessung mehr ermöglichen.

6.42 Quantitative Phasenanalyse

6.421 Vorbemerkung zur Untersuchungsmethode eines Dreiphasengemisches

Als wertvolle Erweiterung der Kenntnis über das Verhalten der Komponenten $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, U_3NbO_9 und $\text{UO}_{2.0+0.25}$ ist den heterogenen Phasenfeldern, insbesondere aber in Hinblick auf die vorgesehenen Dichtemessungen war eine quantitative Phasenanalyse wünschenswert. Im Gegensatz zu der oben betrachteten $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}-\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ -Mischreihe erweist sich für eine quantitative Bestimmung das Auftreten von drei strukturellen Phasen als erste erhebliche Schwierigkeit, wozu erschwerend hinzukommt, daß der Chemismus der Komponenten deutlich verschieden voneinander ist. Weiterhin hinderlich für eine einfache Behandlung des Problems, wie etwa eine Phasenanalyse mit Hilfe von mechanischen Eichmischungen - wobei die von ALEXANDER u. KLUG (1948) entwickelte interne Standardmethode besonders wünschenswert gewesen wäre - war der Umstand, daß im untersuchten Temperaturbereich die U_3NbO_9 -Zwischenphase nicht homogen zu isolieren ist. Deshalb mußte mit Hilfe von korrigierten relativen Intensitäten die quantitative Analyse vorgenommen werden, wobei sich allerdings als gute Kontrollmöglichkeit für dieses relativ ungenaue Verfahren die zusätzliche Verwendung einer mechanischen Eichmischung ohne internen Standard im Teilbereich $\text{UO}_2-\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ erwies.

Für die Intensität eines beobachteten Reflexes einer Einzelkomponente i ergibt sich folgende Beziehung

$$(1) \quad I_{hkl} = (I_0 \cdot C) \cdot (H \cdot L \cdot P \cdot F_{hkl}^2) \cdot V/\mu$$

wobei I_0	Intensität des einfallenden Strahls
C	Experimentelle Konstante
H	Flächenhäufigkeitsfaktor

L	Lorentzfaktor
P	Polarisationsfaktor
F_{hkl}	Strukturfaktor
V	Volumen des streuenden Kristalls
μ	Linearer Absorptionskoeffizient

Bei konstanten Gegebenheiten reduziert sich (1) zu

$$(2) \quad I_{hkl} = K \cdot V/\mu$$

und für die korrigierte Intensität ergibt sich

$$(3) \quad I_{hkl}/K = V/\mu$$

Bei Anwesenheit von mehreren Komponenten steht für die korrigierte Intensität eines Reflexes der jeweiligen Komponente i

$$(4) \quad I_i = x_i \cdot V_i / \bar{\mu}$$

wobei

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad \text{und} \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_i = \bar{\mu}$$

Infolge der Abhängigkeit von zwei Variablen, V_i und μ_i , kann die Beziehung (4) nur für den Sonderfall, daß Gemischkomponenten mit gleichem linearen Absorptionskoeffizienten vorliegen, linear sein. Im allgemeinen Fall, d.h. bei merklich verschiedenen Koeffizienten ($\mu_i > \mu_j$) ergibt sich nichtlinearer Verlauf. Hierbei erscheint, infolge der umgekehrten Proportionalität zwischen Intensität und Absorption, die jeweilige betrachtete Komponente als entweder relativ stark absorbierende Substanz überbetont ($\mu_i > \bar{\mu}$) oder als relativ schwach absorbierende Komponente unterbetont ($\mu_j < \bar{\mu}$), da nicht die jeweils spezifische

Absorption, sondern der gemittelte Wert $\bar{\mu}$ in die Beziehung (4) eingeht.

Eine Möglichkeit zur schnellen Überprüfung vorliegender Substanzen in dieser Hinsicht ergibt sich für ein binäres Gemisch aus linearen oder nichtlinearen Verhalten des Quotienten der unkorrigierten Intensitäten (AZÁROFF u. BUEGER, 1958). Eine quantitative Auswertung setzt allerdings voraus, daß eine mechanische Eichmischung aus den beiden Gemischkomponenten hergestellt werden kann.

Ein anderes Verfahren, das unabhängig von einer derartigen Eichprozedur ist, ergibt sich, falls die linearen Absorptionskoeffizienten (μ) der Gemischkomponenten ermittelt werden können. Diese Methode ist besonders für Untersuchungen geeignet, bei denen die Herstellung einer mechanischen Eichmischung nicht möglich ist - wie es etwa im betrachteten Mischphasenfeld bei der U_3NbO_9 -Zwischenphase der Fall war. Hier ist, wie erwähnt, im untersuchten Temperaturbereich deren homogene Darstellung nicht möglich.

6.422 Das Eichverfahren

Die quantitative Phasenanalyse im Bereich UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 - $UO_{2,0-0.2}$ wurde unter Verwendung dieser beiden Methoden als Eichverfahren durchgeführt. Für den binären Konzentrationsschnitt UO_2 - UNb_3O_{10} ergab sich dabei, daß beide Verfahren nebeneinander zur gegenseitigen Kontrolle verwendet werden konnten.

Als erstes wurde die in diesem Mischsystem einzig verfügbare Eichmischung zwischen UO_2 und UNb_3O_{10} hergestellt. Der Probenabstand der mechanischen Mischung betrug jeweils 10 Mol% UO_2 . Der Verlauf des Intensitätsquotienten, am Beispiel der Reflexe $(200)_{UO_2}$ und $(204)_{UNb_3O_{10}}$ verfolgt, ergab die aufgrund des sehr verschiedenen Chemismus zu erwartende nichtlineare Eichkurve (siehe Abb. 30), die sich wegen der relativ starken Streuung

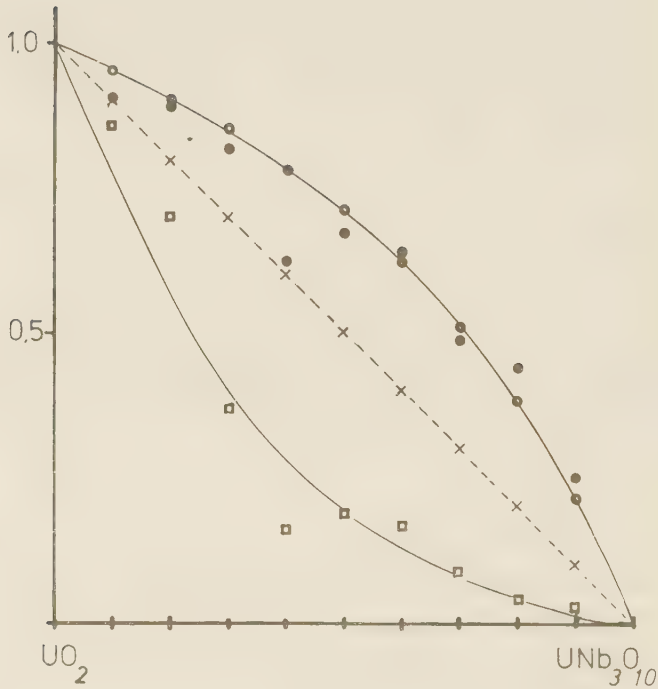


Abb. 30: Eichkurven zur Bestimmung von quantitativen Anteilen der mech. Mischung UO_2 - $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$
 Mischung von 10 zu 10 Mol% : x
 $(200)_{\text{UO}_2} / (204)_{\text{UNb}_3\text{O}_{10}}$ aus unkorrigierten Intensitäten: □
 $(200)_{\text{UO}_2} / [(200)_{\text{UO}_2} + (204)_{\text{UNb}_3\text{O}_{10}}]$ aus korrigierten Intensitäten: o berechnet, ● gemessen;

der Messpunkte als nicht sehr zuverlässig erweist.

In einem weiteren Schritt wurden die linearen Absorptionskoeffizienten von $\text{UO}_{2.0+0.25}$, $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und U_3NbO_9 aus Tafelwerken (MIRKIN, 1964) berechnet und die korrigierten Intensitäten gemäß (3) $I_k \cdot \mu = V$ damit multipliziert. Die auf relative Intensitäten umgerechneten Werte betrugen:

$$I(200)_{\text{UO}_2} : I(204)_{\text{UNb}_3\text{O}_{10}} : I(441)_{\text{U}_3\text{NbO}_9} = 1:0.84:0.82$$

Aufgrund der geschilderten Gegebenheiten waren nun die korrigierten Intensitäten von $\text{UO}_{2.0}$ und $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ aus der Eichmischung verfügbar. Die relativen Intensitäten der Reinkomponenten verhielten sich:

$$I(200)_{\text{UO}_2} : I(204)_{\text{UNb}_3\text{O}_{10}} = 1 : 0.825$$

Der Vergleich zwischen den aus theoretisch und gemessenen Werten zu berechnenden Eichkurven - auf Abb. 30 in Form von o und • dargestellt - zeigt eine befriedigende Übereinstimmung.

Aufgrund des gleichen Kationengehaltes von UO_2 und $\text{UO}_{2.25}$ ist es zusätzlich möglich, die Gültigkeit dieser Eichkurve ohne allzugroße Genauigkeitseinbußen auch auf $\text{UO}_{2.25}\text{-UNb}_3\text{O}_{10}$ -Gemische auszudehnen.

Nachdem der obige Vergleich zwischen berechneter und gemessener Eichkurve ein befriedigendes Ergebnis geliefert hatte, wurde in einem analogen Verfahren die Eichkurve für die Mischreihe $\text{UO}_{2.25}\text{-U}_3\text{NbO}_9$ berechnet.

Die an der mechanischen Eichmischung $\text{UO}_2\text{-UNb}_3\text{O}_{10}$ verifizierte Eichkurve $\text{UO}_{2.0}\text{-UNb}_3\text{O}_{10}$ und diejenige für $\text{UO}_{2.25}\text{-UNb}_3\text{O}_{10}$ genügen nun zur quantitativen Bestimmung der dreikomponentigen

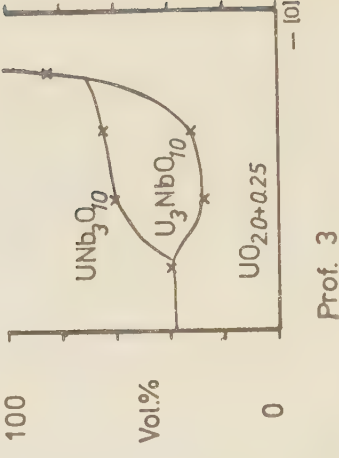
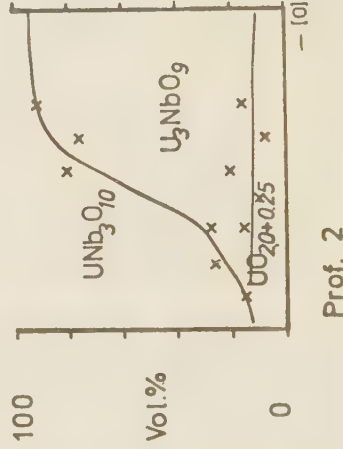
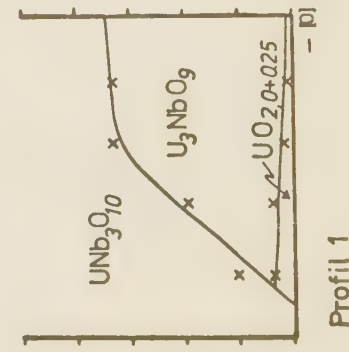
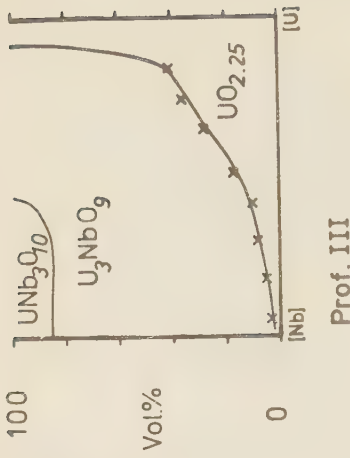
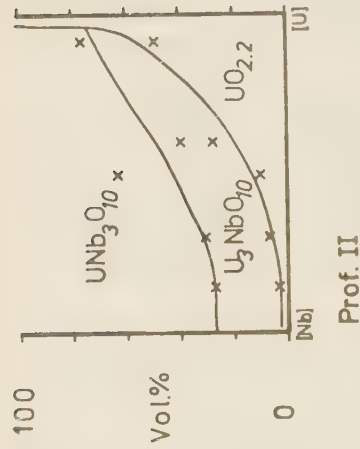
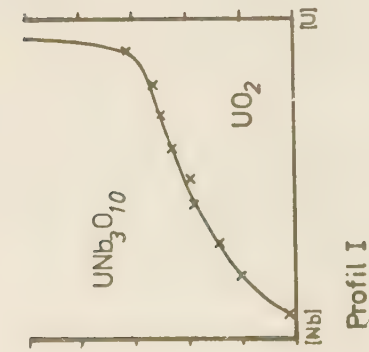


Abb. 31: Quantitative Bestimmung der Komponentenanteile im Bereich UNb₃O₁₀ - U₃NbO₉ - UO_{2.0+0.25} auf ausgesuchten Konzentrationschnitten, vergl. Abb. 32

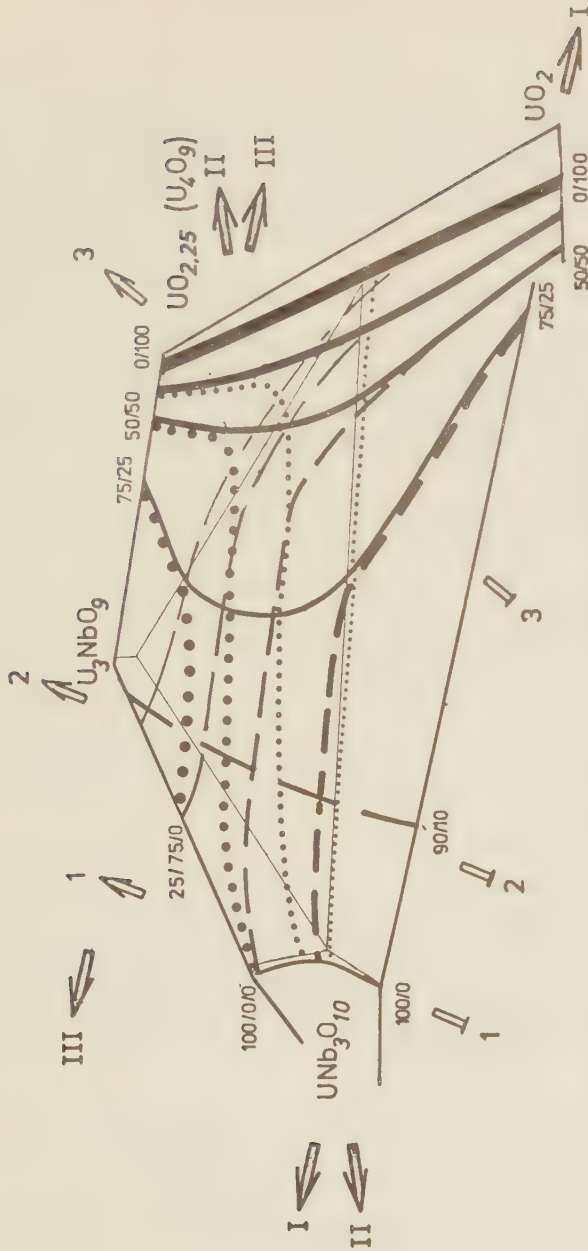


Abb. 32: Synoptisches Diagramm der Anteile der Komponenten im Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - UO_2 , zusammengestellt aus den Profilen I-III und 1-3 der Abb. 31; durchgezogene Linien: $\text{UO}_{2,0+0,25}$ -Anteile (100, 75, 50, 25, 10 u. 0%); gestrichelt: Anteile von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (100, 90, 50, 25 u. 0%), punktiert: Anteile von U_3NbO_9 (100, 75, 50, 25, 0%).

Mischphase $\text{UO}_{2.0+0.25}\text{-UNb}_3\text{O}_{10}\text{-U}_3\text{NbO}_9$. Zur praktischen Auswertung wurde eine ternäre Tabelle angelegt, die direkt die jeweiligen Volumenanteile ablesen läßt, wobei mit einem geschätzten Fehlerbereich von 10-15 Vol% zu rechnen ist.

6.423 Ergebnisse der quantitativen Analyse

Die quantitativen Untersuchungen selbst mußten sich auf eine Reihe von ausgesuchten Profilen durch das heterogene Phasenfeld beschränken. Die Ergebnisse sind in Abb. 31 dargestellt. Aus diesen Profilen wiederum ist das in Abb. 32 gegebene synoptische Diagramm zusammengestellt.

Als wesentliche Ergebnisse dieser quantitativen Untersuchung seien hier kurz zusammengefaßt:

Der heterogene Bereich zwischen den Verbindungen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, U_3NbO_9 und $\text{UO}_{2.0+0.25}$ entspricht nur bedingt den thermodynamisch begründeten Vorstellungen von einem linearen Verhalten der Komponenten in der heterogenen Mischphase (siehe Abb. 32).

Übereinstimmung ergibt sich für die Zweiphasenbereiche $\text{U}_3\text{NbO}_9\text{-UO}_{2.25}$ (B/14) und $\text{UNb}_3\text{O}_{10}\text{-U}_3\text{NbO}_9$ (B/8). Für letzteren bestehen schon Einschränkungen, weil hier noch kleine Anteile von der UO_2 -Komponente stets auftreten.

Abweichungen von der geforderten linearen Anteiländerung ergeben sich im zweiphasigen Feld $\text{UNb}_3\text{O}_{10}\text{-UO}_2$ (B/9) und im dreiphasigen zentralen Bereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}\text{-U}_3\text{NbO}_9\text{-UO}_{2.17}$ (C/8). In beiden Koexistenzfeldern zeigt $\text{UO}_{2.0+0.17}$ einen bemerkenswert nichtlinearen Gang des Anteils in der Gesamtphase. Generell ergibt sich zwischen 95 Mol% $\text{UO}_{2.0+0.17}$ (Grenze des Homogenitätsfeldes !) bis zu 80 Mol% ein Rückgang des Komponentenanteils von 100 auf 50%. Die restlichen 50% verteilen sich über den ausgedehnten Konzentrationsbereich zwischen 80 und 10 Mol% U-Komponente, wo das Homogenitätsfeld von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ beginnt.

$\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ verhält sich im zweiphasigen Koexistenzfeld $\text{UNb}_3\text{O}_{10}\text{-}$

UO_2 (B/9) gegenläufig zu UO_2 . In der dreiphasigen Koexistenz mit U_3NbO_9 und $\text{UO}_{2.17}$ ergibt sich nur gegen die U_3NbO_9 -Komponente ein lineares Verhalten und umgekehrt ein solches der U_3NbO_9 -Komponente in Richtung der Grenze zum zweiphasigen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2 -Feld.

Eine vergleichende Betrachtung mit den oben geschilderten Parameteränderungen der Komponenten im heterogenen Bereich ergibt, daß hier, im Gegensatz zu den oben beschriebenen auffallenden Gitterkonstantenänderungen von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und U_3NbO_9 , die UO_2 -Komponente ein deutlich anomales Verhalten zeigt.

6.43 Dichtemessungen

Das zu diesem Bereich zum Teil gehörende Homogenitätsfeld von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ wurde bereits oben beschrieben.

Das Homogenitätsfeld von $\text{UO}_{2.0+0.25}$:

Dieser ausgedehnte Homogenitätsbereich wurde schon früheren Bearbeitern u.a. GRONVOLD (1948), SCHANER (1960), LYNDIS et al. (1963) eingehend untersucht, so daß hier nur die Grenzdichten von UO_2 mit $10,30 \text{ g/cm}^3$ und von $\text{UO}_{2.25}$ mit $10,85 \text{ g/cm}^3$ ermittelt wurden (vergl. Abb. 33, Profil 1). Der hieraus zu errechnende Dichtegang ist, in Übereinstimmung mit den früheren Bearbeitern als Mischbarkeit zu deuten, die infolge von Besetzung von Zwischengitterplätzen durch Sauerstoff bei gleichzeitig unverändertem Kationenteilgitter gegeben ist (siehe S. 77).

Orientiert an der außerordentlichen Mischbarkeit des UO_2 mit Sauerstoff ist für den kleinen ternären Homogenitätsbereich ebenfalls ein ähnlicher Fehlordnungsmechanismus anzunehmen, d.h. Einbau von Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen. Diese Annahme ist strukturell plausibel. Bezüglich der Mischbarkeit mit

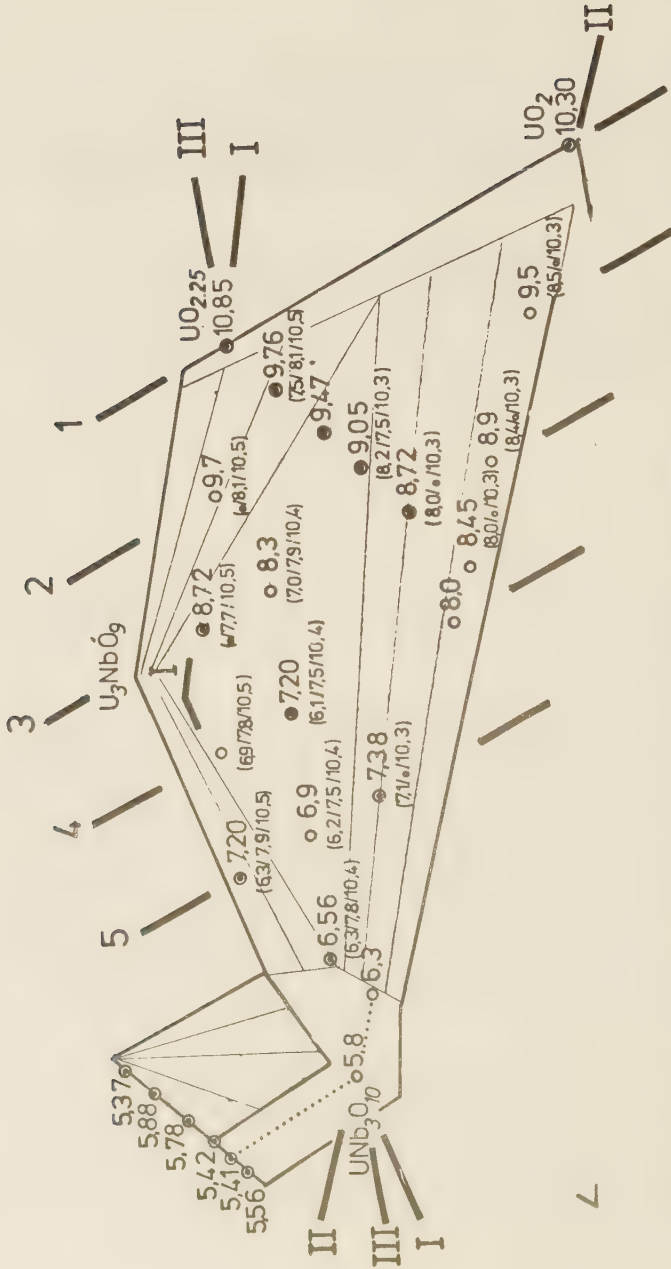


Abb. 33: Dichtemessungen in den Bereichen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ und $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.0+0.25}$ [mit Dichte der Komponenten ($\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ / U_3NbO_9 / $\text{UO}_{2.0+0.25}$)] $\circ$ gemessene Werte, $\bullet$ interpolierte Werte; I-I, II-II und III-III untersuchte Profile, Dichteprofil im Homogenitätsbereich von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$.

Niob ergaben sich für $\text{UO}_{2.0+0.25}$ nur geringe Mischbarkeit (siehe S. 95).

Die Dichtemessungen im Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2 (siehe Abb. 35) deuten an, daß hier wahrscheinlich anionenkonstanten Mischverhalten mit Leerstellenbildung im Kationenteilgitter vorliegt.

Der heterogene Bereich:

Um nach den vorangegangenen Parameter- und phasenanalytischen Untersuchungen weitere Anhaltspunkte über das Verhalten der Komponenten in den zwei- und dreiphasigen Koexistenzfeldern zu erhalten, wurden entlang ausgesuchter Konzentrationsschnitte Dichtemessungen vorgenommen. Die Verteilung der Meßpunkte im Phasenfeld ist aus Abb. 33 ersichtlich, wobei die vollen Punkte gemessene, die Kreise unterpolierte Werte darstellen.

Die kontrollierte Herstellung der zur Messung benötigten größeren Probenmengen erwies sich als schwierig. Allein 5 von 16 Pulverproben mußten nach röntgenographischer Kontrolle ausgeschieden werden. Als Ursache hierfür müssen prinzipielle experimentelle Schwierigkeiten gelten:

1) Die phasentopologischen Untersuchungen hatten eine Reihe von Hinweisen erbracht, daß dieser Bereich einen großen Sauerstoff-Partialdruckgradienten zwischen der Uranoxidmischreihe $\text{UO}_{2.0+0.25}$ mit ca. 10^{-5} atm (BLACKBURN, 1958) und $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ mit einem Partialdruck 10^0 atm O_2 (siehe S. 83) aufweist. Damit ergeben sich für den betrachteten Bereich Partialdruck-Unterschiede bis zu fünf Größenordnungen, die, wie Überlegungen auf S. 60 ergaben, eine äußerst genaue Beachtung der experimentellen Gegebenheiten bezüglich Sauerstoff-Partialdruck und Volumen des Reaktionsraums verlangen. Jedoch gerade diese Kenntnis fehlt bislang.

2) Infolge der - im Vergleich zu den kleinen Probenmengen (ca. 100 mm³), die bei den topologischen Untersuchungen verwendet wurden - wesentlich geringeren Abkühlungsgeschwindigkeit der für die Dichtemessungen benötigten größeren Probenmengen (ca. 1 cm³) ergeben sich weitere nicht kontrollierbare Fehlereinflüsse von Seiten des temperaturabhängigen Sauerstoff-Partialdrucks einschließlich des damit zusammenhängenden Mischverhaltens. Der auf etwa 0.05 Mol Sauerstoff geschätzte maximale Fehler bei der Konzentrationsangabe der Meßproben macht eine zusätzliche Berücksichtigung des Apparatefehlers überflüssig.

6.431 Der Schnitt UNb₃O₁₀-U₃NbO₉-UO_{2.25}

gibt einen Einblick in die beiden zweiphasigen Koexistenzbereiche UNb₃O₁₀-U₃NbO₉ (B/8) und U₃NbO₉-UO_{2.25} (B/14), vergl. Abb. 33, Prof. I.

Der Vergleich der gemessenen Bruttodichtewerte ergibt zunächst scheinbar anionenkonstantes Verhalten, wobei die Modellrechnung bei der unbekannten Dichte von U₃NbO₉ von den Komponenten UNb₃O₁₀ und UO_{2.25} ausgeht und U₃NbO₉ nur als die zugemischte Komponente betrachtet, siehe Abb. 34. Die beiden "anionenkonstanten" Geraden der Abb. 34 schneiden sich nun im stöchiometrischen Bereich von U₃NbO₉ und ergeben für die bislang noch nicht homogen isolierte Verbindung die Dichte von ca. 8 g/cm³. Weitere Dichtewerte können gewonnen werden, wenn man die Dichten der jeweiligen Komponenten aus den Messungen im übrigen heterogenen Bereich errechnet. Diese Berechnung stützt sich dabei einmal auf die Dichte der Grenzmischkristalle von UO_{2.25} und UNb₃O₁₀, die etwa 10.5 bzw. 6.3 g/cm³ beträgt, zum anderen findet der lineare Verlauf der Phasenanteile (Abb. 31) Berücksichtigung.

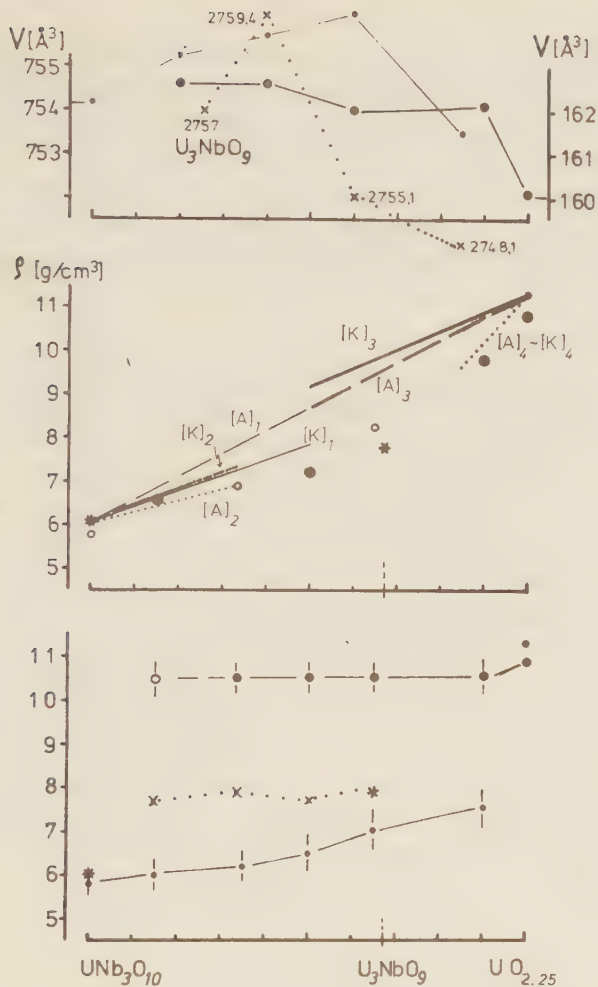


Abb.34 Oben: Volumina der Komponenten $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (•), U_3NbO_9 (x) und $\text{UO}_{2.25}$ (•) im Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.25}$. Mitte: gemessene (○) und interpolierte (○) Bruttodichten mit auf Kationenkonstanz [K] oder Anionenkonstant [A] berechneten Dichtemodelle: $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (*) mit $\text{UO}_{2.25}$ ($[\text{A}]_1$ [$\text{K}]_1$) bzw. U_3NbO_9 ($[\text{A}]_2$ [$\text{K}]_2$) als zugemischte Komponente, sowie $\text{UO}_{2.25}$ (*) mit $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ($[\text{A}]_3$ [$\text{K}]_3$) bzw. U_3NbO_9 ($[\text{A}]_4$ [$\text{K}]_4$) als Mischkomponente. Unten: mit Hilfe der Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse berechnete Dichten der Komponenten aus der Bruttodichte der heterogenen Mischphase.

Das Ergebnis ist in Abb. 34 unten dargestellt. Es zeigt sich, daß hier zwei weitgehend normale zweiphasige Koexistenzen durch einen als "anionenkonstanten Verlauf" angesprochenen Dichtegang wiedergegeben werden, wie dies schon der ungefähr lineare Verlauf der Komponentenanteile wahrscheinlich machte. Dennoch müssen für das Koexistenzfeld $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 letztlich Gültigkeitseinschränkungen in Betracht gezogen werden, weil hier die Reaktionsprodukte immer, wenn auch nur in geringen Mengen (ca. 3-8%) die UO_2 -Komponente enthalten.

Bei dieser Annahme einer weitgehend normalen zweiphasigen Koexistenz für die beiden Phasenbereiche müssen die in Abb. 34 oben gegebenen Volumensänderungen, die scheinbar eine Abhängigkeit von der Bruttokonzentration im heterogenen Bereich zeigen, somit als Schnitteffekte mit Konoden angesehen werden, die von Grenzmischkristallen unterschiedlichen Volumens rühren. Damit ergibt sich vor allem für U_3NbO_9 als nicht homogen darstellbare Komponente ein bemerkenswerter Befund. Da die Volumenswerte, die in Abb. 34 oben im stöchiometrischen Bereich von U_3NbO_9 gegeben sind, aus Proben von Grenzmischkristallen mit U_3O_8 stammen, ist das größere Zellvolumen für diese Komponente in Richtung der Sauerstoffkomponente wahrscheinlich. Gleichzeitig ergeben sich aus der Berechnung der Dichten der Komponenten aus den Messungen im heterogenen Bereich mehrere Werte für U_3NbO_9 . Der gemittelte Dichtewert beträgt $7,9 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$.

6.432 Der Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2

verläuft durch das zweiphasige Koexistenzfeld $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2 (B/9) vergl. Abb. 33, Profil II. Der Vergleich der in Abb. 35 gegebenen Dichten mit den Modellrechnungen lassen wiederum ein "anionenkonstantes" Verhalten vermuten. Endgültig kann dies jedoch erst nach Überprüfung der Dichten der beiden das heterogene Gemisch bildenden Komponenten entschieden werden.

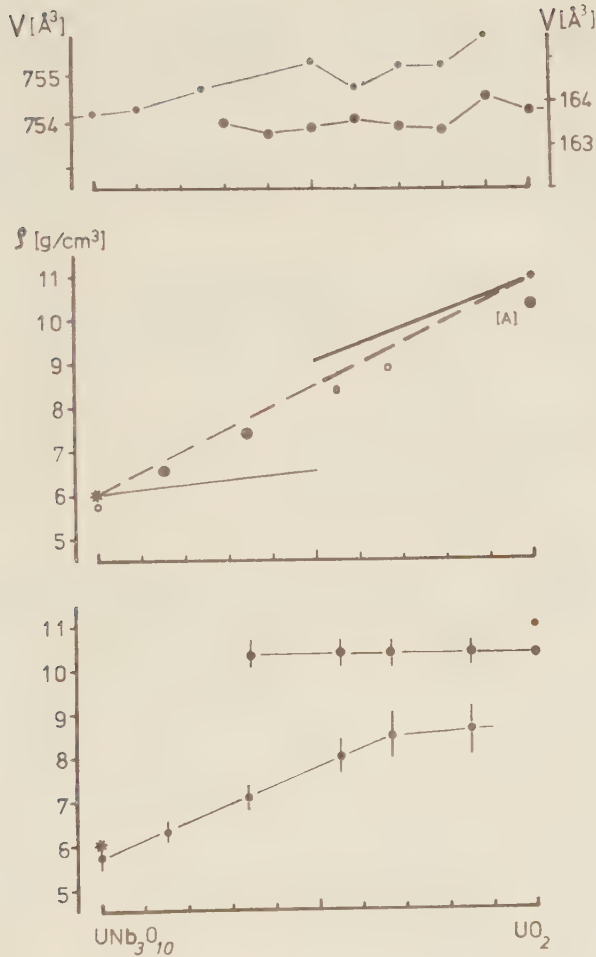


Abb. 35 Oben: Volumina der Komponenten $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (●) und UO_2 (○) im zweiphasigen Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2 . Mitte: gemessene (○) und interpolierte (○) Bruttodichten, jeweils mit Dichtemodellen [A] [K]. Unten: Mit Hilfe der quantitativen Phasenanalyse berechnete Dichtewerte der Komponenten UO_2 und $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$.

Im Unterschied zu den beiden oben behandelten "normalen" Zweiphasenkoexistenzen zeigt diese hier einen nichtlinearen Verlauf der Komponentenanteile zwischen 20 und 90 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ (siehe S.136 und Abb. 31,32). Eine orientierende Betrachtung der Parameter ergibt zusätzlich, daß im heterogenen Bereich nur bei $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ eine kleine Volumenzunahme zu beobachten ist, während UO_2 nur innerhalb eines Fehlerbereichs Schwankungen aufweist.

Mittels der Phasenanteile errechnet sich nun im zweiphasigen Bereich, wo nur eine langsame Änderung der Anteile besteht (zwischen 90 und 45 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$) für $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ eine Dichtezunahme von ca. 6.3 g/cm^3 (Grenzmischkristall vom homogenen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ gegen die Uranoxide) auf ca. 8.5 g/cm^3 bei angenommener Konstanz der UO_2 -Dichte von 10.3 g/cm^3 . Im Konzentrationsbereich zwischen 45 und 10 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$, in dem der Anteil der Komponenten im Phasengemisch stark wechselt, ist die Dichte von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ konstant.

Ein derartiger Befund ist im Sinne der Thermodynamik der Mischphasen nicht ohne weiteres verständlich. Da hier das Ergebnis der quantitativen Phasenanalyse von entscheidender Bedeutung ist, mußte die Bestimmung der Anteile möglichst mit voneinander unabhängigen Methoden gleichlautende Ergebnisse erbringen. Dies wurde einmal durch Verwendung einer mechanischen Eichmischung zum anderen durch Berechnung der korrigierten Intensitäten einer Mischung (siehe S.131) erreicht, sodaß das Resultat hier außer Zweifel steht. Um weitere Hinweise über diese Erscheinung zu erhalten, wurden zusätzliche Schnitte untersucht.

6.433 Der Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{UO}_{2.25}$

durchläuft das dreiphasige Koexistenzfeld $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.17}$ (C/8), siehe Abb. 33, Profil III. Die Dichtemessungen

ergaben nicht den für eine normale heterogene Phase zu erwartenden linearen Gang in Gestalt einer etwa "anionenkonstanten" Geraden zwischen den Verbindungen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ und $\text{UO}_{2.25}$, siehe Abb. 36. Vielmehr ergeben sich hier zwei Dichtegeraden, deren interpolierter Schnittpunkt etwa bei 40 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ liegt und sich somit als ähnlich erweist mit dem gemessenen Dichtegang im Profil I, wo zwei zweiphasige Koexistenzen vorliegen (siehe oben).

Der Versuch, die Dichten der Komponenten in der heterogenen Phase zu erfassen, muß folgende Volumenverhältnisse berücksichtigen (siehe Abb. 36 oben):

$\text{UO}_{2.25}$ zeigt im Homogenitätsbereich von ca. 2 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ eine etwa 1 %ige Volumenzunahme. Zu höheren Nb-Gehalten bleibt das Uranoxid sowohl im zweiphasigen U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.25}$ -Feld wie auch im Dreiphasendreieck $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.17}$ unterschiedslos auf einem nahezu konstanten Volumen bei gleichzeitig nichtlinear abnehmenden Volumenanteilen in der Mischphase. Als im heterogenen Bereich konstante Dichte der Uranoxid-Grenzmischkristalle wurde 10.0 bis 10.5 g/cm³ angenommen.

Für die $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ -Komponente ergibt sich, nach einem geringen Volumen- und Dichte-Anstieg im Homogenitätsfeld zwischen 100 und 90 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ im Dreiphasenbereich für das Volumen zunächst eine weitere geringe Zunahme, der zu niederen Nb-Gehalten wieder eine Abnahme folgt (siehe Abb. 36 oben). Auch für U_3NbO_9 ergibt sich eine ähnliche im Sinne der Thermodynamik der Mischphasen schwer verständliche Beobachtung.

Die Berechnung der Komponentendichten in der Mischphase, anhand der vorher bestimmten Phasenanteile (siehe S.131), erfolgte unter der Annahme einer konstanten Dichte von 10.0 - 10.5 g/cm³ für die Uranoxidkomponente und einem nur gering schwankenden Wert (7.5 - 8.0 g/cm³) für die Komponente U_3NbO_9 . Als Ergebnis stellt sich für $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ein Dichtegang dar, der zwischen 6.3 und 7.5 g/cm³ verlaufend, Ähnlichkeit mit dem in der Zweiphasenkoexistenz $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2 aufweist.

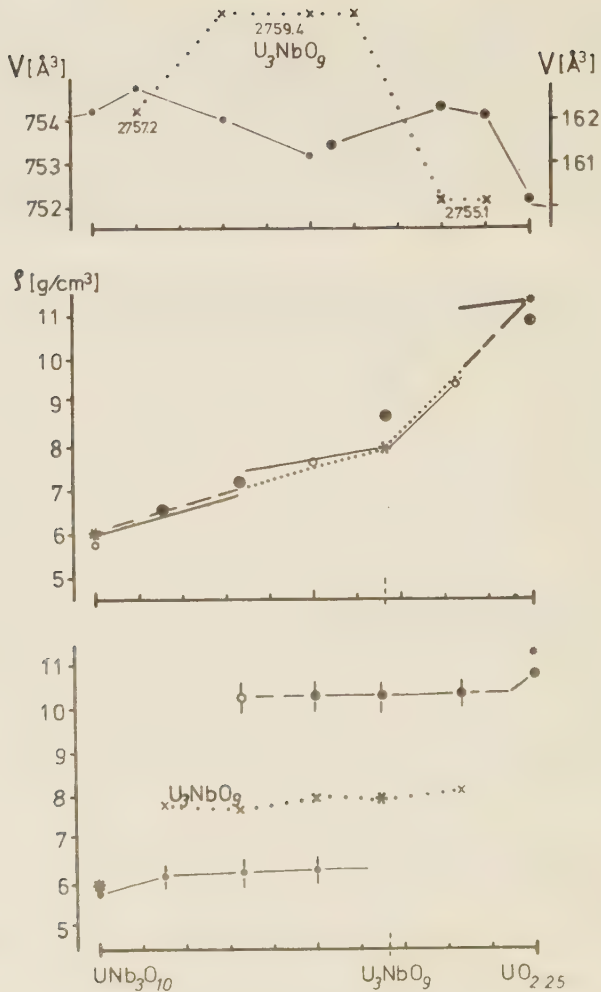


Abb. 36 Oben: Volumina der Komponenten $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (●), U_3NbO_9 (x) und $\text{UO}_{2.25}$ (●) im Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{UO}_{2.25}$. Mitte: Dichtemessungen (gemessen (o) und interpolierte (o) Werte) mit Dichtemodellrechnungen [A] und [K] für die drei Komponenten. Unten: Die Komponentendichten, die aus dem heterogenen Gemisch mit Hilfe der quantitativen Phasenanalyse berechnet wurden.

6.434 Schnitte konstanter Uran/Niob-Konzentration

Aus den vorliegenden Dichtemessungen läßt sich zusätzlich ein Überblick über den Dichtegang in den heterogenen Koexistenzbereichen längs Linien konstanter U/Nb-Konzentration bei variablem Sauerstoffbruttogehalt gewinnen. Der Dichteverlauf von fünf Profilen 1 100 U/O Nb (Homogenitätsfeld von $\text{UO}_{2.0+0.25}$!), 2 85 U/15 Nb 3 75 U/25 Nb, 4 65 U/35 Nb, und 5 50 U/50 Nb ist in Abb. 37 unten wiedergegeben. In Abb. 37 oben werden die dazugehörenden Zellvolumina dargestellt.

Der bemerkenswerteste Befund dieser Profilverfolge ist, daß die in obigen Schnitten gefundene Dichteanomalie eine Lokalisierung dieser Erscheinung auf den Konzentrationsbereich mit hohem Niob-Gehalt ($>25 \text{ Mol\% NbO}_{2.5}$), wo eine nur langsame Abnahme des schon geringen Uranoxidanteils ($<50\%$) vorliegt (siehe Abb. 31). In diesem Konzentrationsbereich ergibt sich statt eines linearen Dichteganges (vergl. Prof. 1 u. 2) ein Dichteminimum in der dreiphasigen Koexistenzbereich $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.17}$.

Die Kontrolle der Parameter der Komponenten, die aus den Abb. 26-28 entnommen und in Abb. 37 zusammengestellt wurden, ergibt folgendes Verhalten der Volumen:

Im Homogenitätsbereich des Prof. 1 zeigen sich die Grenzwerte für UO_2 und $\text{UO}_{2.25}$. In den Profilen 2-5 weisen die Werte, die zur Zweiphasenkoexistenz $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2 gehören (in Abb. 37 oben: volle Punkte), geringe Fehlerschwankungen auf, die Volumenswerte, die der Dreiphasenkoexistenz zugehören, zeigen einen deutlichen, wenn auch kleinen Schwankungsbereich (in Abb. 37 oben: Sternchen). Aus der Zweiphasenkoexistenz U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.25}$ liegt nur ein Wert aus dem Prof. 2 vor.

Das Zellvolumen der Komponente $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ zeigt im Zweiphasenbereich mit UO_2 keine wesentlichen, im Dreiphasenbereich jedoch deutliche Schwankungen (siehe Abb. 37 oben). Im Zweiphasen-

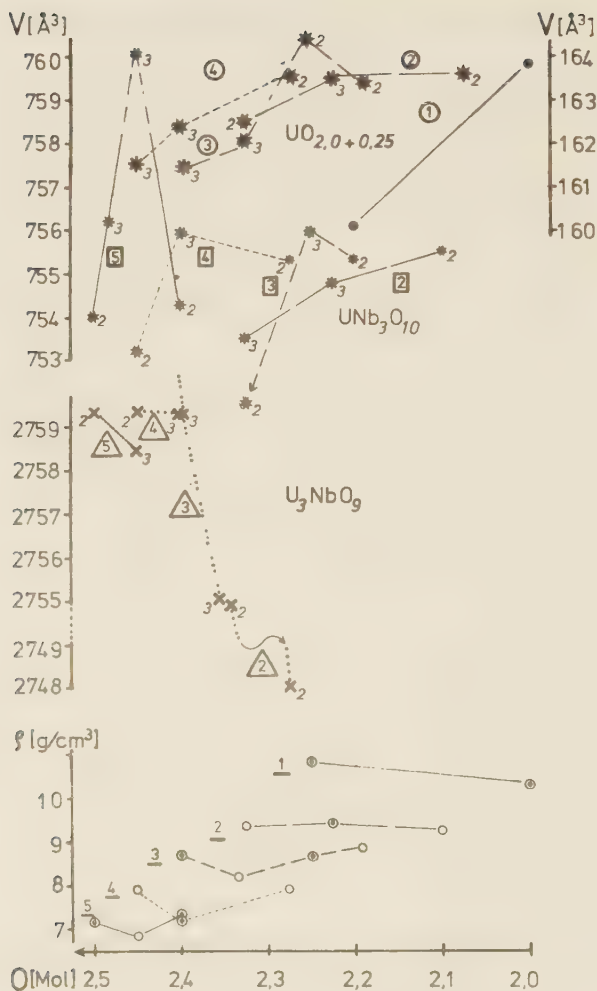


Abb. 37 Oben und Mitte: Volumina der Komponenten $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (*), UO_2 (•) und U_3NbO_9 (x). Die Lage der Schnitte und ihre Koexistenzen sind in Abb. 33 dargestellt. Volumen des homogenen $\text{UO}_{2.0+0.25}$ (•). Der Index (z.B. *) bei den übrigen Meßpunkten gibt die jeweils vorliegende Zahl der Koexistenzen wieder. Unten: Die gemessenen (•) und interpolierten Bruttodichten auf den Profilen 1 bis 5.

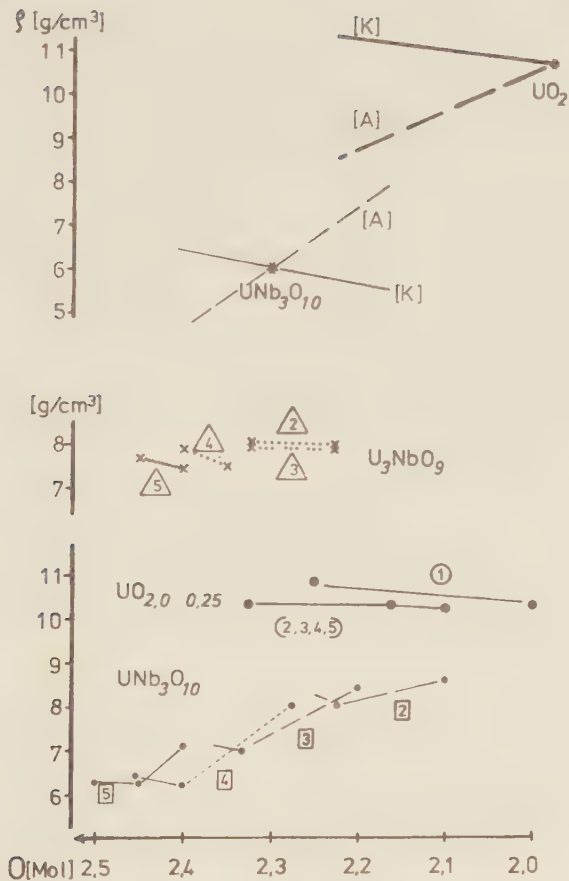


Abb. 38 Oben: Dichtemodelle für UO_2 und UNb_3O_{10} für unterschiedliche Sauerstoffkonzentration. Das Modell für UNb_3O_{10} ist nur qualitativer Natur. Mitte und Unten: Aus der Bruttodichte der heterogenen Phase berechnete Dichten der Komponenten U_3NbO_9 (x), $UO_{2.0+0.25}$ (●) und UNb_3O_{10} (●).

gebiet mit U_3NbO_9 ergibt sich der als Änderung der Grenzmischkristall-Volumina interpretierte Gang (siehe S.142).

Für U_3NbO_9 zeigt Prof. 2 im Zweiphasenbereich mit $UO_{2.25}$ starke Volumenänderungen, die wiederum als unterschiedliche Grenzmischkristallvolumina gedeutet werden (siehe S.128). (Werte aus der Dreiphasenkoexistenz UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 - $UO_{2.17}$ sind hier wegen der nur sehr schwachen Reflexe nicht bestimmt worden). Volumenmessungen aus dem Dreiphasenbereich geben jedoch die Profile 3 bis 5, wobei hier Schwankungen zu beobachten sind. Nicht erkennbar in den Profilen sind die Volumenänderungen, die der Grenzmischkristall von U_3NbO_9 im Zweiphasenbereich mit UNb_3O_{10} aufweist (siehe S.128).

Der Versuch, die Dichten der Komponenten entlang dieser Profile durch die heterogenen Phasenbereiche zu errechnen, ist in Abb. 38 dargestellt.

Für die homogene Phase von $UO_{2.0+0.25}$ ergibt sich die bereits auf Seite 137 festgestellte Mischbarkeit bei Kationenkonstanz (Prof. 1), aus einer Dichteänderung zwischen 10.30 und 10.85 g/cm^3 . In den mehrphasigen Bereichen wird für die Uranoxidkomponente eine konstante Dichte mit 10.0 bis 10.5 g/cm^3 angenommen.

Die Berechnung der Dichte von U_3NbO_9 aus der heterogenen Mischphase ergibt keine wesentlichen Schwankungen mit 7.5 bis 8.0 g/cm^3 . Als bemerkenswerter Hinweis auf anomales Verhalten der Komponente im heterogenen Bereich ist die starke Unschärfe einzelner Reflexe im Pulverdiagramm zu werten (siehe S.128)

Wesentliche Dichteschwankungen ermitteln die Berechnungen für UNb_3O_{10} , wobei aus den vorherigen Beschreibungen der zwei Schnitte bereits hervorgeht, daß sich diese auf die Zweiphasenkoexistenz UNb_3O_{10} - UO_2 und die Dreiphasenkoexistenz UNb_3O_{10} - U_3NbO_9 - $UO_{2.17}$ beziehen. Quantitativ kann das Verhalten von UNb_3O_{10} in der heterogenen Mischphase mit den bisherigen Dichte-

modellen wohl kaum behandelt werden. Rein qualitativ ergibt sich aber bei konstantem U:Nb-Verhältnis die Möglichkeit, die verschiedenen Fehlertypen bei veränderlichem Me:O-Verhältnis zu erfassen, siehe Abb. 38.

Der Vergleich zwischen Abb. 37 oben und Abb. 37 unten zeigt, daß wenigstens zu niedrigen Sauerstoffgehalten in den Koexistenzbereichen $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.17}$ und $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UO_2 bei hohem Niob-Bruttogehalt für $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ein anomales Dichteverhalten vorliegt, welches hier rein qualitativ zunächst als "anionenkonstantes" Verhalten bei Zwischengitterplatzbesetzung durch Kationen beschrieben werden könnte. Bei Sauerstoffgehalten, die über denen des Schnittes $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{UO}_{2.25}$ liegen, ergeben sich Hinweise auf einen Dichtegang, der in Anlehnung an die bisherige Beschreibung am besten mit "kationenkonstantem" Verhalten bei Besetzung der Zwischengitterplätze durch das Anion gedeutet werden könnte. Damit ergibt sich, daß hier das anomale Verhalten von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ einen Wechsel in seinem Verhalten zeigt.

Bei Annahme von Mechanismen, die echtem Mischungsverhalten ähnlich sind, bedeutete dieses anomale Verhalten von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ im heterogenen Bereich eine extreme Mischfähigkeit, wobei möglicherweise hier dem gegenüber der stöchiometrischen Verbindung niedrigeren Sauerstoff-Bruttogehalt des Konzentrationsbereiches eine Rolle zufallen könnte. Ein prinzipiell anders gearteter Mechanismus wäre z.B. bei Verwachsungserscheinungen gegeben.

Eine Diskussion dieser Erscheinung müßte jedoch noch weitere und vor allem methodisch anders geartete Untersuchungen mit einbeziehen.

6.5 Der Bereich $(\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}) \text{UNb}_2\text{O}_7\text{-UO}_2$

In diesem Bereich ergaben sich bereits bei der Untersuchung der Koexistenzverhältnisse Unstimmigkeiten (siehe S.100), wobei vor allem der Befund, daß die Uranoxidkomponente in der Dreiphasenkoexistenz $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UNb}_2\text{O}_5\text{-NbO}_2$ (C/3) mit erheblichen Anteilen vertreten ist, keine Erklärung findet. Für eine eingehendere Diskussion dieser Frage schien es am günstigsten, die Untersuchungen in dem zweiphasigen Koexistenzbereich $\text{UNb}_2\text{O}_7\text{-UO}_2$ (B/15) anzusetzen. Die übrigen Dreiphasenkoexistenzen kamen für diese Untersuchungen nicht in Betracht, weil in den Koexistenzfeldern $\text{UNb}_2\text{O}_7\text{-NbO}_2\text{-"Nb}_2\text{O}_5\text{"}$ (C/11) und $\text{UNb}_2\text{O}_7\text{-UO}_2\text{-NbO}_2$ (C/10) das zusätzliche Auftreten der instabilen Verbindung $\text{UNb}_4\text{O}_{12}$ (siehe S. 88) die Übersicht über das Pulverdiagramm zu sehr erschwerte und auch das Dreiphasenfeld $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UNb}_3\text{O}_{10}\text{-UNb}_2\text{O}_7$ (C/2) wegen des thermisch sehr empfindlichen Verhaltens der Zweiphasenkoexistenz $\text{UNb}_3\text{O}_{10}\text{-UNb}_2\text{O}_7$ (B/10) nicht verläßlich schien.

6.51 Die Gitterkonstanten von UNb_2O_7 und UO_2

Sämtliche Proben aus dem Bereich der Zweiphasenkoexistenz $\text{UNb}_2\text{O}_7\text{-UO}_2$ zeigen keinerlei röntgenographische Hinweise auf strukturelle Anomalien der Kristallgitter.

Die Gitterkonstantenmessungen ergaben, daß UO_2 nicht merklich von dem im stöchiometrischen Punkt gemessenen Wert von $a_{\text{UO}_2} = 5.472 \text{ \AA}$ (siehe S.122) abweicht.

Für die UNb_2O_7 -Komponente ergibt sich dagegen ein deutlicher Parameterunterschied. Die Proben, die aus dem Grenzmischkristall-Bereich der dreiphasigen Koexistenz $\text{UNb}_3\text{O}_{10}\text{-UO}_2\text{-UNb}_2\text{O}_7$ (C/9) stammen, ergeben durchwegs um ca. 0.5% höhere Volumina des Grenzmischkristalls als diejenigen, die aus dem "sauerstoffärmeren" Bereich der Zweiphasenkoexistenz kommen,

der eng der Dreiphasenkoexistenz $\text{UNb}_2\text{O}_7\text{-UO}_2\text{-NbO}_2$ (C/10) benachbart ist. Die Gitterkonstanten wurden aus den Reflexen (020), (200) und (102) ermittelt, siehe Abb. 20 und 21.

Mit Ausnahme der Probe, die sich bei 75 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ befindet, gelten die in Abb. 39 gegebenen Meßwerte für den UNb_2O_7 -Grenzmischkristall gegen UO_2 . Der einzelne Wert bei 75 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ hingegen ist aus der zweiphasigen Koexistenz $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UNb}_2\text{O}_7$ entnommen. Zwar fehlen aus den Koexistenzbereichen $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-UNb}_2\text{O}_7\text{-NbO}_2$ (C/3) und $\text{UNb}_2\text{O}_7\text{-UO}_2\text{-NbO}_2$ (C/10) noch weitere Messungen, doch kann man ziemlich sicher sein, daß hier ähnlich niedere Werte wie sie der "sauerstoffarme" Bereich der $\text{UNb}_2\text{O}_7\text{-UO}_2$ -Koexistenz aufweist, auftreten werden.

Bemerkenswertestes Ergebnis dieser Gitterkonstanten-Messung ist, daß UNb_2O_7 , ähnlich wie $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ und U_3NbO_9 ein so kleines Homogenitätsfeld hat, daß die Verbindung nicht rein zu isolieren war, aber, daß sich trotzdem hier wieder deutliche Parameteränderungen des Grenzmischkristalls zu erkennen geben. Man geht dabei wohl nicht fehl, die Volumenzunahme in Richtung der Sauerstoffkomponente anzunehmen.

6.52 Quantitative Phasenanalyse

Bereits ein zur Orientierung unternommener Versuch, anhand des Intensitätenquotienten aus den Reflexen (111) UO_2 und (202) UNb_2O_7 die ungefähren Volumenanteile der Komponenten in der Mischphase abzuschätzen, machte einen linearen Verlauf wahrscheinlich. Die quantitative Bestimmung mittels dieser Methode war nicht möglich, da homogenes UNb_2O_7 , das zur Herstellung einer mechanischen Eichmischung erforderlich ist, nicht herstellbar war. Deshalb wurden die Anteile über relative, korrigierte Intensitäten bestimmt. Die Berechnung erfolgte nach dem bereits oben angegebenen Verfahren. Es ergab sich der in Abb. 40 oben dargestellte angenähert lineare Verlauf der

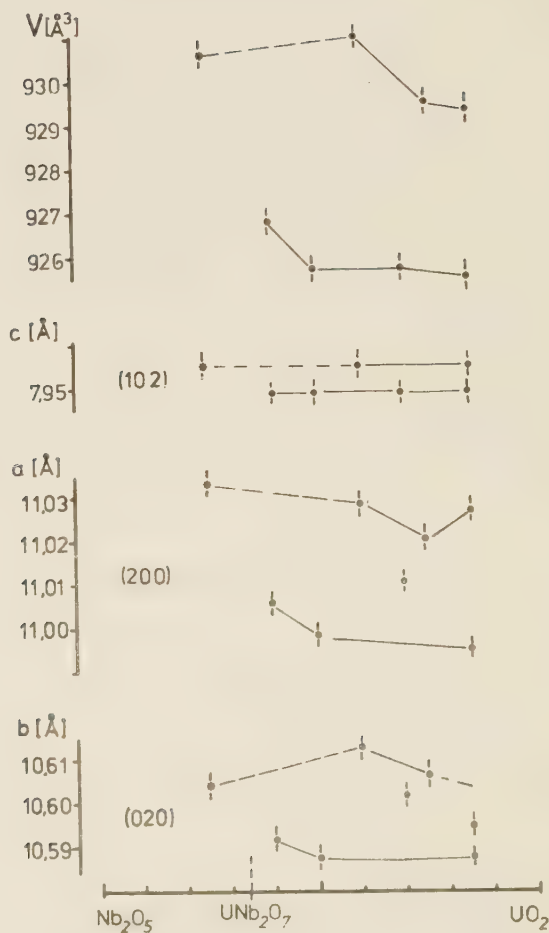


Abb. 39; Parameter und Volumen der Grenzmischkristalle von UNb_2O_7 aus der Zweiphasenkoexistenz mit UO_2 (7 Werte) und Nb_2O_5 (*).

Komponentenanteile UO_2 und UNb_2O_7 . Besonders bemerkenswert ist, daß im Grenzmischkristall der Mischphase gegen Nb_2O_5 etwa noch 20 Vol% UO_2 enthalten sind !

6.53 Dichtemessungen

Für das betrachtete Zweiphasenfeld standen fünf Dichtemessungen zur Verfügung. Da die strukturellen Angaben über UNb_2O_7 nicht sehr sicher sind, wurde die Berechnung von Dichtemodellen auf UO_2 mit UNb_2O_7 als Mischkomponente beschränkt. Die berechneten Dichtegänge sind in Abb. 40 unten zusammen mit den Messwerten und den mit Hilfe der quantitativen Phasenanalyse errechneten Dichten für die Komponente UNb_2O_7 dargestellt.

Bemerkenswert an dem Meßergebnis ist, daß die heterogene Mischphase kein "anionenkonstantes" Verhalten zeigt. Somit ist ein anomales Verhalten der Zweiphasenkoexistenz, das die quantitative Phasenanalyse ergab, hier bestätigt. Die Berechnung der Dichte der UNb_2O_7 -Komponente aus der Bruttodichte mit Hilfe der Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse und der Dichte der Grenzmischkristalle von 10 g/cm^3 für das "ternäre" UO_2 ergeben einen um 6 g/cm^3 schwankenden Wert. Lediglich der Wert bei 15 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ fällt aus diesem Ergebnis heraus. Als Grund dafür kann die nicht allzu große Genauigkeit der Phasenanalyse angenommen werden, die bei der sehr unterschiedlichen Größe der Komponentenanteile von ca 1:9 bereits sehr ins Gewicht fällt.

Eine Abschätzung der Zahl der Formeleinheiten in der UNb_2O_7 -Zelle ergibt bei $930 \text{ \AA}^3$ Volumen und 536 g Molgewicht den Wert 6,2.

Wie aus der quantitativen Phasenanalyse hervorgeht, erreicht der UO_2 -Gehalt jenseits des stöchiometrischen Punkts, im Bereich der Koexistenz mit Nb_2O_5 noch ca. 20%. Diese Koexistenz mit Nb_2O_5 verwehrt es wiederum, die vorliegende Unstimmigkeit

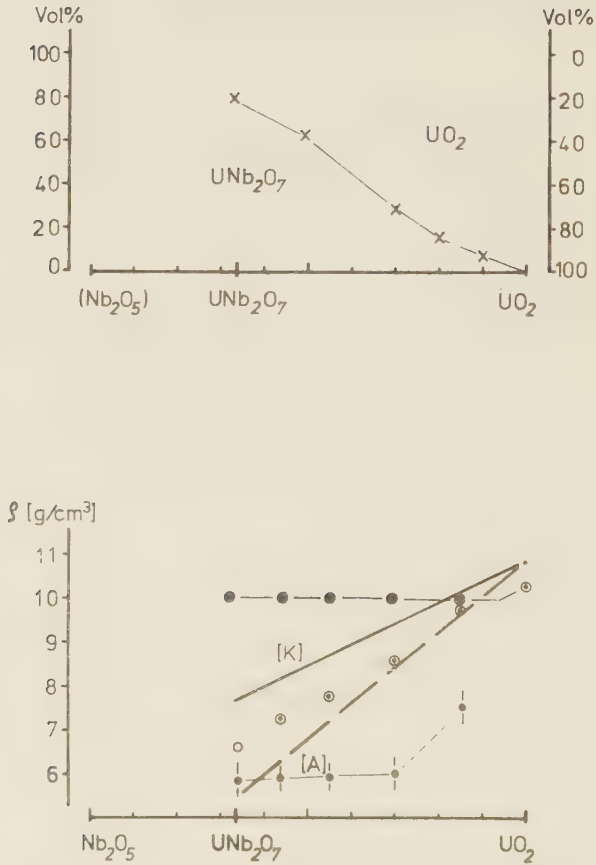


Abb. 40 Oben: Quantitative Phasenanalyse im Zweiphasen-Bereich UNb_2O_7 - UO_2 . Unten: Berechnung der Dichte der UNb_2O_7 -Komponente ($\bullet$) mit Hilfe der quantitativ ermittelten Phasenanteile und der Annahme, daß die zweite Komponente UO_2 ($\circ$) im heterogenen Bereich einen konstanten Dichtewert aufweist (gemessene Bruttodichten $\circ$, extrapolierte Werte)

durch eine Extrapolation der Dichtemessungen im ρ -x- Diagramm von Abb. 40 bis auf den für UNb_2O_7 ermittelten Dichtewert (6 g/cm^3) vorzunehmen und damit gleichzeitig eine neue Festlegung der Bruttokonzentration mit $\text{U}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{2.4}$ für diese Verbindung zu fordern. Auch die Erwägung, daß UNb_2O_7 vielleicht doch eine instabile Bildung sei, widerlegen sowohl die scharfen Reflexe im Pulverdiagramm, wie auch die Befunde von KELLER (1964), der bei Untersuchungen über 1100°C feststellte, daß dieses Mischoxid überhaupt nur bis 1150°C beständig ist.

Als Arbeitshypothese ergibt sich somit, daß UNb_2O_3 im Grenz-mischkristall der Dreiphasenkoexistenzen mit Nb_2O_5 , NbO_2 und $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ anscheinend mit UO_2 vergesellschaftet ist, wobei eine Art von epitaktischer Verwachsung noch am plausibelsten wäre. Eine weitere Prüfung dieses Befundes erfordert andere Untersuchungsmethoden als sie hier zur Verfügung standen.

6.6 Schlußbemerkung zu den Einzeluntersuchungen bei 1100°C

Die dargelegten Beobachtungen, welche eine eingehende Überprüfung heterogener Bereiche im System U-Nb-O bei 1100°C ergaben, weisen auf anomale Erscheinungen hin, die nicht mit den Forderungen der Thermodynamik der heterogenen Gleichgewichte in Übereinstimmung zu bringen sind. Diese anomalen Befunde werden übereinstimmend mit voneinander unabhängigen Untersuchungsmethoden erbracht, mittels Gitterkonstantenbestimmung und qualitative Begutachtung des Pulverdiagramms, quantitative Phasenanalyse sowie Dichtemessungen. Nur bei der letztgenannten Methode ergibt sich bei zusätzlicher Berechnung der Dichte der Komponenten aus gemessenen Bruttodichten der heterogenen Mischphase die Notwendigkeit, die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mit einzubeziehen, sodaß hier eine teilweise Abhängigkeit vorliegt.

Eine Deutung dieser Ergebnisse, die mehr als die Vermutung enthalten, daß hier möglicherweise epitaktische (Mikro-) Verwachsungen vorliegen - was bei den bestehenden strukturellen Analogien denkbar ist - ist nicht möglich. Selbst eine vergleichende Diskussion fällt schwer, weil bislang derartige Untersuchungen fast gänzlich fehlen. Vielmehr fordern diese vorliegenden Hinweise auf anomales Mischverhalten gezielte Untersuchungen mit anderen Methoden, die hier aus äußeren Gründen nicht in Frage kamen, wie z.B. Sauerstoff-Partialdruckmessungen, eingehendere strukturelle Analysen mittels verschiedener Beugungsmethoden und nicht zuletzt elektronenmikroskopische Untersuchungen, die hier möglicherweise besonders vorteilhaft wären.

Da ohne diese Ergänzungen der eigenen methodisch auf Pulverröntgenographie und Dichtemessungen basierenden Ergebnisse zu befürchten ist, daß eine Interpretation einen zu spekulativen Charakter trägt, muß diese deshalb zurückgestellt werden, bis eine erweiterte Kenntnis über die anomalen Erscheinungen und ihr Mechanismus vorliegt.

7. Zur Phasentopologie des Systems zwischen 1000 und 800°C

In Fortführung der bei 1100°C begonnenen Untersuchungen wurde der Temperaturbereich bis 800°C in isothermen Schnitten von je 100° Temperaturdifferenz untersucht. Der Probenabstand auf den untersuchten Konzentrationsschnitten (siehe Abb. 19) betrug i.a. 10 Mol%. Im Bereich von Koexistenzgrenzen wurde jedoch vielfach der Probenabstand bis auf 2 Mol% verkleinert.

7.1 Die isothermen Schnitte bei 1000 und 900°C

Da die Untersuchungen nur beide Schnitte die gleichen Koexistenzverhältnisse erbrachten, erfolgt hier eine gemeinsame Beschreibung (siehe Abb. 41). Kennzeichnend gegenüber dem isothermen Schnitt bei 1100°C ist für den von 1000°C, daß

1) das ausgedehnte $\text{UO}_{2.0+0.25}$ Mischfeld an Ausdehnung verloren hat und U_4O_9 die neue koexistierende Phase ist. Allein diese neue Sachlage verursacht einige neue Koexistenzen.

2) die binäre Koexistenz $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - UNb_2O_7 hat sich bereits wenig unter 1100°C zugunsten der neuen "tiefertemperierten" Koexistenz Nb_2O_5 - $\text{UO}_{2.0-x}$ gelöst, wobei sich auch hier Änderungen in den Gleichgewichtsbeziehungen ergeben.

3) die Homogenitätsbereiche der einzelnen Komponenten mit sinkender Temperatur abnehmen, hierbei ist festzustellen, daß die Abnahme zwischen 1100 und 1000°C geringer ist als im Temperaturintervall 1000-900°C.

A) Homogenitätsbereiche:

Das Urandioxid hat bei 900°C in Richtung der Sauerstoffkomponente die ungefähre Homogenitätsbreite von $\text{UO}_{2.0+0.15}$. Die ternäre Mischbarkeit beträgt etwa 2 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$.

Der Homogenitätsbereich von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ zeigt in Richtung der Niobkomponente einen Rückgang, sodaß sich jetzt das U:Nb-Verhältnis zwischen 0.24: 0.76 und 0.26:0.74 bewegt. Während sich gegen die Sauerstoffkomponente keine Verkleinerung des Homogenitätsbereiches erkennen läßt, schrumpft das Phasenfeld in Richtung der Uranoxidkomponente merklich. Die Mischbarkeit beträgt noch etwa 5 Mol% UO_2 .

Eine geringe Mischbarkeit zeigt U_3O_8 , doch wurde diese nicht quantitativ erfaßt.

Bei allen übrigen Verbindungen des Systems (Nb_2O_5 , NbO_2 , UNb_2O_7 ,

$U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ und U_3NbO_9) lassen sich keine Homogenitätsbereiche feststellen. U_3NbO_9 zeigt bei $900^\circ C$ deutliche Linienunschärfen, was auf das baldige untere Ende der thermischen Stabilität hindeutet. In Übereinstimmung mit HOLTZBERG et al. (1957) ergibt sich für Nb_2O_5 die Hochtemperaturmodifikation.

Hinsichtlich der nachgewiesenen und wahrscheinlichen (?) Koexistenzen ergibt sich bei $900^\circ C$:

B) zweiphasige Koexistenzen:

- 1) Nb_2O_5 - O
- 2) " Nb_2O_5 " - NbO_2
- 3) " Nb_2O_5 " - UNb_3O_{10} ($U_{0.24+0.01}Nb_{0.76-0.01}O_{2.63-0.15}$)
- 4) " Nb_2O_5 " - UNb_2O_7 (?)
- 5) " Nb_2O_5 " - $UO_{2.17}$
- 6) UNb_3O_{10} ($U_{0.24+0.02}Nb_{0.76-0.02}O_{2.62}$) - O
- 7) UNb_3O_{10} ($U_{0.26+0.02}Nb_{0.74-0.02}O_{2.63-0.10}$) - $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$
- 8) UNb_3O_{10} ($U_{0.28}Nb_{0.72}O_{2.53-0.03}$) - U_3O_8 (?)
- 9) UNb_3O_{10} ($U_{0.28}Nb_{0.72}O_{2.53-0.03}$) - U_3NbO_9
- 10) UNb_3O_{10} ($U_{0.25}Nb_{0.75}O_{2.48}$) - $UO_{2.17}$
- 11) $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ - O
- 12) $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ - U_3O_8 (?)
- 13) U_3NbO_9 - U_3O_8
- 14) U_3NbO_9 - U_4O_9
- 15) U_3NbO_9 - $UO_{2.17}$
- 16) U_3O_8 - O
- 17) U_3O_8 - U_4O_9
- 18) U_4O_9 - $UO_{2.17}$

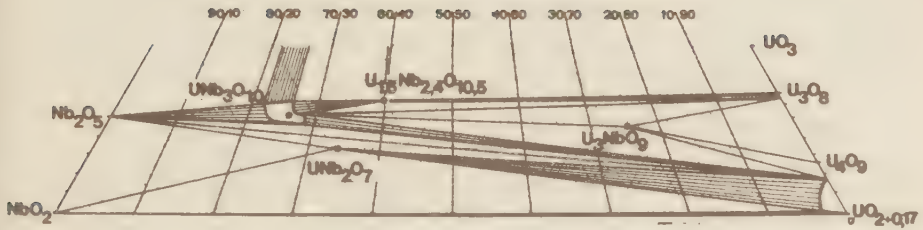


Abb. 41: Koexistenzen in den isothermen Schnitten von 1000 bis 900°C

(Die Darstellung der Homogenitätsfelder gilt für 900°C)

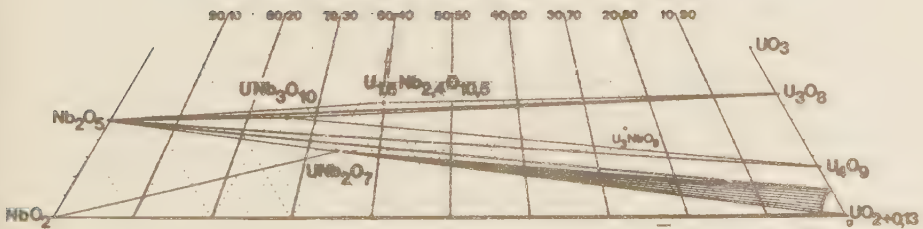


Abb. 42: Der isotherme Schnitt bei 800°C

- 19) $\text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{UO}_{2.10-0.08} (\text{U}_{0.97+0.03}\text{Nb}_{0.03-0.03}\text{O}_{2.10-0.08})$
 20) $\text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{NbO}_2$ (?)
 21) $\text{NbO}_2 - \text{UO}_{2.01-0.01} (\text{U}_{0.97+0.03}\text{Nb}_{0.03-0.03}\text{O}_{2.01-0.01})$

c) dreiphasige Koexistenzfelder:

- 1) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{O}$
 2) $"\text{Nb}_2\text{O}_5" - \text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{UO}_{2.10}$
 3) $"\text{Nb}_2\text{O}_5" - \text{UO}_{2.10} - \text{UNb}_2\text{O}_7$ (?)
 4) $\text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5} - \text{O}$
 5) $\text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5} - \text{U}_3\text{O}_8$ (?)
 6) $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5} - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{O}$
 7) $\text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{U}_3\text{NbO}_9$
 8) $\text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_3\text{NbO}_9 - \text{UO}_{2.17}$
 9) $\text{U}_3\text{NbO}_9 - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{U}_4\text{O}_9$
 10) $\text{U}_2\text{NbO}_9 - \text{U}_4\text{O}_9 - \text{UO}_{2.17}$
 11) $\text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{UO}_2 - \text{NbO}_2$
 12) $\text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{NbO}_2 - "\text{Nb}_2\text{O}_5"$ (?)

7.2 Der isotherme Schnitt bei 800°C

Allgemein kennzeichnend für die Reaktionen bei dieser Temperatur war deren große Trägheit. Aus diesem Grunde wurden zu tieferen Temperaturen keine weiteren Untersuchungen mehr vorgenommen.

A) Homogenitätsbereiche:

Eine deutliche nichtstöchiometrische Mischbarkeit zeigt noch UO_2

gegen U_4O_9 , bzw. gegen O. Die ermittelte Phasenbreite von $UO_{2.0+x}$ mit $x = 0.13$ steht in Übereinstimmung mit den bereits von GRONVOLD (1955) publizierten Ergebnissen. Eine weitere, wenn auch nur sehr geringe Mischbarkeit besteht mit $NbO_{2.5}$ (ca. 3 Mol%), (siehe Abb. 42). U_3O_8 zeigt noch Andeutungen von Nichtstöchiometrie in Form eines Bereichs mit Sauerstoffunterschluß gegen U_4O_9 .

Alle anderen Komponenten des untersuchten Systems NbO_2 , $\alpha-Nb_2O_5$, UNb_2O_7 , UNb_3O_{10} und $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ weichen nicht merklich von der Stöchiometrie ab. Bei den drei letztgenannten ist die stabile Existenz nicht mehr sicher nachzuweisen.

U_3NbO_9 ist in diesem isothermen Schnitt nicht mehr vertreten. Nb_2O_5 liegt noch in der Hochtemperatur-Modifikation vor. Mit dem Auftreten der "Magneliphasen" (siehe S.70) ist bei dieser Temperatur nicht mehr zu rechnen.

Damit setzt sich der bereits bei $900^\circ C$ erkennbare Zug zur Vereinfachung der Koexistenzbeziehungen fort. Aufgrund der nicht gesicherten Stabilität von UNb_2O_7 , UNb_3O_{10} und $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ ist deren Koexistenz mit den Randkomponenten fraglich. Fragliche (?) und nachgewiesene Koexistenzen sind:

B) zweiphasige Koexistenzen:

- 1) $Nb_2O_5 - O$
- 2) $Nb_2O_5 - U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ (?)
- 3) $Nb_2O_5 - U_3O_8$
- 4) $Nb_2O_5 - UNb_3O_{10}$ (?)
- 5) $Nb_2O_5 - U_4O_9$
- 6) $Nb_2O_5 - UO_{2.13}$
- 7) $Nb_2O_5 - UNb_2O_7$ (?)
- 8) $Nb_2O_5 - NbO_2$

- 9) $\text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_3\text{O}_8$ (?)
- 10) $\text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_4\text{O}_9$ (?)
- 11) $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{O}$
- 12) $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{U}_4\text{O}_9$
- 13) $\text{U}_4\text{O}_9 - \text{UO}_{2.13}$
- 14) $\text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{U}_4\text{O}_9$. (?)
- 15) $\text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{UO}_{2.13-0.11} (\text{U}_{1.0-0.03}\text{Nb}_{0.0+0.03}\text{O}_{2.13-0.11})'$ (?)
- 16) $\text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{NbO}_2$ (?)
- 17) $\text{NbO}_2 - \text{UO}_2 (\text{U}_{0.97+0.03}\text{Nb}_{0.03-0.03}\text{O}_{2.02-0.02})'$ (?)

C) dreiphasige Koexistenzen:

- 1) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5} - \text{O}$ (?)
- 2) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5} - \text{U}_3\text{O}_8$ (?)
- 3) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (?)
- 4) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_4\text{O}_9$ (?)
- 5) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{U}_4\text{O}_9 - \text{UO}_{2.13}$
- 6) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{UO}_{2.13} - \text{UNb}_2\text{O}_7$ (?)
- 7) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{NbO}_2$ (?)
- 8) $\text{UNb}_3\text{O}_{10} - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{U}_4\text{O}_9$ (?)
- 9) $\text{NbO}_2 - \text{UNb}_2\text{O}_7 - \text{UO}_2$ (?)

Im Falle, daß sich eines der fraglichen Mischoxide als instabil erweisen sollte, ergibt sich aus umliegenden Randverbindungen das nächst größere Dreiphasenfeld. Die Beobachtungen ergeben, daß dann maximal noch drei Dreiphasenfelder in dem untersuchten ternären Mischbereich bestehen:

- 1) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{UO}_2 - \text{NbO}_2$
- 2) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{U}_4\text{O}_9 - \text{UO}_2$
- 3) $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{U}_3\text{O}_8 - \text{U}_4\text{O}_9$

E. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

- 1) Die durchgeführte Untersuchung steht im Zusammenhang mit Bearbeitungen oxidischer Systeme, die nach dem geologischen Naturbefund den pegmatitisch-pneumatolytischen Lagerstätten des magmatischen Bereiches zugehören. Aufgrund bereits vorliegender Untersuchungen im Bereich der Wolframit- und Columbit-Tapiolit-Gruppe schien es für eine Erweiterung der Kenntnisse sinnvoll, das Schwermetall Uran in die Bearbeitungen einzubeziehen. Als Ziel dieser experimentellen Arbeit war daher die Klärung der Phasenbeziehungen im System U-Nb-O vorgesehen. Dabei konnte sich das Interesse, gestützt auf eine Reihe eingehender Bearbeitungen der binären Randoxide (NbO_2 , Nb_2O_5 , UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 und UO_3) auf die Erscheinungen im ternären Mischbereich konzentrieren.
- 2) Die Untersuchungen umfassen den Temperaturbereich zwischen 800 und 1100°C in vier isothermen Schnitten, um Koexistenzen und Homogenitätsbereiche zu ermitteln. In den isothermen Schnitten bei 800, 900 und 1000°C mußten die Untersuchungen aus äußeren Gründen auf die qualitative Feststellung der Koexistenzbeziehungen und auf ein grob quantitatives Erfassen der gegebenen Homogenitätsbereiche beschränkt bleiben. Im isothermen Schnitt bei 1100°C jedoch wurden eingehende quantitative Untersuchungen vorgenommen (siehe unten).
- a) Kennzeichnend für die Phasentopologie zwischen 800 und 1000°C ist, daß die unter 800°C gegebenen Koexistenzen

zwischen den Randverbindungen des Systems über 800°C durch das Auftreten neuer ternärer Verbindungen umgeordnet werden: Es handelt sich um folgende Verbindungen: $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$, UNb_2O_7 und U_3NbO_9 . Letztere wurde bei diesen Untersuchungen erstmals festgestellt. Abgesehen von dem binären Homogenitätsbereich der Randkomponente UO_2 weist noch $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ein größeres Phasenfeld auf. Ein kleines binäres und ternäres Homogenitätsfeld zeigt auch U_3O_8 . Bei den anderen Verbindungen ist keine nennenswerte Mischkristallbildung gegeben, vielmehr sind hier die Phasenbereiche sehr klein. Bei $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$, U_3NbO_9 und UNb_2O_7 gelang eine homogene Darstellung nicht.

- b) Die eingehenden Untersuchungen im isothermen Schnitt bei 1100°C konzentrieren sich auf die Bereiche $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$, $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - U_3NbO_9 - $\text{UO}_{2.0+0.25}$ und (Nb_2O_5) - UNb_2O_7 - UO_2 . Die auf Pulveraufnahmen basierenden röntgenographischen Untersuchungen ergaben als erstes, daß die genannten ternären Verbindungen auffällige isometrische Analogien mit dem UO_2 -Gitter aufweisen. Ausgehend von den qualitativen Ergebnissen der phasen-topologischen Untersuchungen bei 1100°C wurden die Verbindungen und ihre Koexistenzbereiche mit folgenden quantitativen Methoden eingehender bearbeitet:

1. Gitterkonstantenmessungen in Verbindung mit zusätzlichen strukturellen Beobachtungen
2. Quantitative Analyse der Komponentenanteile in der heterogenen Mischphase mit Hilfe von röntgenographischen Linienintensitäten.
3. Dichtemessungen

- c) Für das Homogenitätsfeld von $\text{UO}_{2.0+0.25}$ ergibt sich im Gegensatz zu der ausgedehnten Mischbarkeit mit der Sauerstoffkomponente (Anionen-Einbau an f Zwischengitterplätzen) nur eine geringe Aufnahmefähigkeit für Nb_2O_5 (max. 5 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$) und mit zunehmenden Sauerstoffgehalt zugleich abnehmende Mischbarkeit mit Nb_2O_5 . Die Dichtemessungen deuten hier auf einen Leerstellenmechanismus im Kationenteilgitter bei Anionenkonstanz.
- d) $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ weist sowohl gegen Nb_2O_5 wie auch gegen $\text{UO}_{2.0+0.25}$ eine bemerkenswerte Mischbarkeit von 5 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$ bzw. knapp 10 Mol% $\text{UO}_{2.0+0.25}$ auf. Zusätzlich ergibt sich bei konstantem U:Nb-Verhältnis von 0,20:0,80 bis 0,26:0,74 ein größerer Homogenitätsbereich in Richtung der Sauerstoffkomponente. Die Dichtemessungen weisen generell auf ein anionenkonstantes Fehlorderungsverhalten, was im Homogenitätsbereich gegen $\text{UO}_{2.0+0.25}$ eine Besetzung von Zwischengitterplätzen und im Bereich hoher Sauerstoffkonzentration ($\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$) Leerstellenbildung im Kationenteilgitter erfordert. Für die beobachtete Mischbarkeit mit Nb_2O_5 ist eine Besetzung von Leerstellen und/oder Zwischengitterplätzen plausibel.
- e) Im untersuchten heterogenen Bereich von $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}$ (in Schnitt $\text{UNb}_3\text{O}_{10.5}$ - U_3O_8 zwischen 74 und 60 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$) zeigt $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ bemerkenswerte Parameteränderungen. Dichtemessungen ermittelten ein Maximum bei 66 Mol% $\text{NbO}_{2.5}$. Der Verlauf der Komponenten-Anteile im heterogenen Gemisch ist zwar linear, doch weist der Grenzmischkristall von $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ gegen U_3O_8 noch ca. 10% $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ -Anteile auf. Führt man die letztgenannte Beobachtung, daß keine zweiphasige Koexistenz zwischen $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ und U_3O_8 zu erhalten ist, auf den für die experimentellen Gegebenheiten zu hohen Sauerstoff-Partialdruck der Verbindung $\text{U}_{1.6}\text{Nb}_{2.4}\text{O}_{10.5}$ (0.2 atm O_2) zurück, so lassen sich diese Befunde als Schnitteffekte von Koexistenz-

linien im Zweiphasenfeld erklären. Hierbei ermittelt sich für das nicht homogen darstellbare $U_{1.6}Nb_{2.4}O_{10.5}$ eine bemerkenswerte Variabilität des Grenzmischkristalls gegen UNb_3O_{10} in Richtung der Sauerstoffkomponente mit einer Volumenänderung von 1% und einer zwischen 5.4 und 6.4 g/cm^3 schwankenden Dichte.

- f) Der heterogene Bereich zwischen den Homogenitätsfeldern von UNb_3O_{10} und $UO_{2.0+0.25}$ sowie der neu festgestellten Verbindung U_3NbO_9 wird großenteils von dem Dreiphasenfeld $UNb_3O_{10}-U_3NbO_9-UO_{2.17}$ eingenommen. Doch auch die begrenzenden Zweiphasenkoexistenzen $UNb_3O_{10}-U_3NbO_9$, $UNb_3O_{10}-UO_2$ und $U_3NbO_9-UO_{2.25}$ nehmen bemerkenswert große Konzentrationsbereiche ein.

Für die Zweiphasenfelder $UNb_3O_{10}-U_3NbO_9$ und $U_3NbO_9-UO_{2.25}$ ergeben die Untersuchungen ein normales Verhalten im Sinne der Thermodynamik der heterogenen Gleichgewichte. Gewisse Einschränkungen müssen für das erstgenannte Feld angenommen werden, weil hier stets noch die Uranoxidkomponente in kleinen Anteilen vertreten ist.

Anomale Erscheinungen zeigen das Zweiphasenfeld $UNb_3O_{10}-UO_2$ und das benachbarte Dreiphasendreieck $UNb_3O_{10}-U_3NbO_9-UO_{2.17}$. Es ergeben sich hier Parameteränderungen der Komponenten - auch im dreiphasigen Bereich ! - und nichtlinearer Verlauf der Anteile von $UO_{2.0+0.25}$ und UNb_3O_{10} . In Übereinstimmung damit zeigen Dichtemessungen bei mittleren und hohen Niobkonzentrationen ein anomales Minimum.

- g) Die Untersuchungen im Bereich $(Nb_2O_5-UNb_2O_7-UO_2)$ erstrecken sich auf das Zweiphasenfeld $UNb_2O_7-UO_2$ sowie auf die Koexistenzbeziehungen zwischen UNb_2O_7 und Nb_2O_5 . Ein erster qualitativer anomaler Befund ist, daß in der Dreiphasenkoexistenz $Nb_2O_5-UNb_2O_7-NbO_2$ als "verbotene" Komponente UO_2 auftritt. Die weiteren Untersuchungen

konzentrierten sich auf das Zweiphasenfeld $\text{UNb}_2\text{O}_7\text{-UO}_2$. Der hier festgestellte Parameteregang von UNb_2O_7 ist mit den Gesetzen heterogener Zweiphasigkeit in Übereinstimmung. Die quantitative Phasenanalyse und Dichtemessungen liefern dagegen anomale Befunde, die darauf hinweisen, daß der Grenzmischkristall von UNb_2O_7 gegen Nb_2O_5 , neben Parameteränderungen (1%) und kleinen Dichteschwankungen ($5.9 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$) in Richtung der Sauerstoffkomponente, stets mit einem UO_2 -Anteil von ca. 20% vergesellschaftet ist.

Diese anomalen Befunde müssen möglicherweise auf epitaktische (Mikro-) Verwachsungen zurückgeführt werden. Eine Klärung dieser Beobachtungen überschreiten den Rahmen dieser Untersuchung, weil hierbei neue Arbeitsmethoden (z.B. optische und elektronenmikroskopische Untersuchungen, Sauerstoff-Partialdruckmessungen u.s.w.) herangezogen werden müssen.

- 3) Als Voraussetzung für die Durchführung der Experimente ergaben sich einige Teilaufgaben, die sich teilweise als recht umfangreich erwiesen:
- a) Der Bau eines Heliumdensitometers, das bei ca. 1 cm^3 Probenmenge eine Genauigkeit von maximal 0.15% erreichen läßt.
 - b) Untersuchungen zur Abkühlungsdauer von Quarzglasampullen in Abhängigkeit von verschiedenen Kühlmedien (Hg , H_2O , N_2 flüss. und Luft) und von variablen Glasdimensionen.
 - c) Betrachtungen über die Einflüsse von Einwaage- und Mischfehler sowie über Fehler im Sauerstoffgehalt bei der Partialdruckeinstellung
 - d) Anfertigung von verschiedenen Rechenprogrammen.

I $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (1100°C) Fddd

Pulverdaten bis $28^\circ \theta$ ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$); rhombisch-pseudohexagonale Elementarzelle: $a' = 7,39 \text{ \AA}$, ($b' = a'\sqrt{3} = 12,75 \text{ \AA}$) $c' = 15,95 \text{ \AA}$
 $c'/a' = 2,154$, $z = 8$, $\rho_x = 6,05 \text{ [g/cm}^3\text{]}$; $\rho_{\text{gem}} = 5,8 \text{ [g/cm}^3\text{]}$
 Subgitter: $a = a'/2$; ($b = b'/2$); $c = c'/4$

wahrscheinliche Überstruktur: $a'' = 4 a'$; ($b'' = 4 b'$); $c'' = 4 c'$.

Nr	θ	I	d_{beob}	Sub- u. Grund- Gitter (rhomb.)- pseudohexagonal			4 a' - 2 c' - Überstruktur pseudohexagonal	
				(hkl)	(h'k'l')	d_{ber}	(h''k''l'')	d_{ber}
1	2.77	schw.	15.93		001	15.92		
2	7.45	m	5.94		101	5.93		
3	8.87	m	4.99		102	4.99		
4	10.88	m	4.08		103	4.08		
5	11.20	st	3.96	001	004	3.98		
6	11.75	s.schw.	3.78				612	3.78
7	11.95	s.schw.	3.72				434	3.71
8	12.25	s.schw.	3.63				531	3.63
9	12.40	schw.	3.58		111	3.59		
10	13.30	schw.	3.34		112	3.35		
11	13.98	st	3.19	100	200	3.19		
12	14.80	schw.	3.02		113	3.02		
13	15.50	s.schw.	2.88				183 462	2,88
14	15.77	s.schw.	2.83				272 463	2,83
15	16.85	schw.	2.62		006	2.65		
16	18.03	m	2.49	101	204	2.50		
17	18.82	m	2.38		211	2.39		
18	19.47	m	2.31		152	2.31		
19	20.51	s.schw.	2.20		213	2.20		

Nr	θ	I	d_{beob}	Sub- u. Grund- Gitter (rhomb.)- pseudohexagonal			4 a' - 2 c' - Überstruktur pseudohexagonal	
				(hkl)	(h'k'l')	d_{ber}	(h"kl")	d_{ber}
20	20.75	s.schw.	2.18				674	2.18
21	20.90	s.schw.	2.16				2105	2.16
22	21.07	schw.	2.14		300	2.13		
23	21.25	s.schw.	2.12				855	2.12
24	22.05	schw.	2.05		302	2.06		
25	22.75	st	1.99	002	008	1.99		
26	22.95	s.schw.	1.975				5910	1.98
27	23.45	schw.	1.935		117	1.93		
28	23.65	schw.	1.920				963 1052	1.923 1.918
29	24.00	s.schw.	1.893				2124 1141	1.893 1.897
30	24.67	st	1.845	110	220	1.847		
31	25.55	schw.	1.789		222	1.789		
32	26.05	schw.	1.754		311	1.764		
33	26.50	s.schw.	1.726		312	1.732		
34	27.15	st	1.688		208	1.690		
35	27.40	st	1.673		224	1.676		

Nr	θ	I	d_{beob}	Grund- gitter rhomb.	2a-2b-4c-Über gitter rhomb.ps.hexag.			4a'-4c'-Über- struktur ps.hexag.	
				(hkl)	(h'k'l')	(h'k'l')	d_{ber}	(h"kl")	d_{ber}
17	12.40	schw.	3.58					0610 260	3.54 3.545
18	12.58	s.schw.	3.53					076 264	3.45 3.46
19	13.17	schw.	3.38		132	112	3.377		
20	13.79	st	3.23	020	040	020	3.23		
21	13.89	st	3.21	110	220	200	3.204		
22	13.98	st	3.19					271 365	3.12 3,123
23	14.26	s.schw.	3.12		133	113	3.056		
24	15.00	s.schw.	2.97		222	202	2.977		
25	15.32	s.schw.	2.91					089 185	2.913 2.913
26	15.88	s.schw.	2.81					093 557	2.815 2.808
27	16.20	s.schw.	2.76		043	023	2.767		
28	16.45	s.schw.	2.72	101	204	214	2.718		
29	16.74	m	2.67		006	006	2.680		
30	16.85	schw.	2.62					195 565	2.623 2.623
31	17.81	st	2.51	021	044	024	2.519		
32	17.91	st	2.50	211	424	424	2.506		
33	18.20	s.schw.	2.46		116	106	2.473		
34	18.50	s.schw.	2.42		310	310	2.417		
35	18.65	schw.	2.40		241	211	2.404		
36	19.17	m	2.34		242	122	2.335		
37	20.24	m	2.23		153	123	2.220		
38	20.30	m	2.22		243	213	2.214		
39	21.25	s.schw.	2.12					8510	2.122
40	21.68	s.schw.	2.08	121	244	214	2.080		
41	22.57	m	2.00	002	008	008	2.00		

Nr	θ	I	d_{beob}	Grund- gitter rhomb.	2a-2b-4c-Über- gitter rhomb.ps.hexag.			4a'-4c'-Über- struktur ps.hexag.	
				(hkl)	(h'k'l')	(h'k'l')	d_{ber}	(h"kl")	d_{ber}
42	22.95	s.schw.	1.975					5910	1.978
43	23.20	schw.	1.955		137	117	1.955		
44	23.65	schw.	1.920					966 1052	1.923 1.918
45	23.75	s.schw.	1.912					5105 697	1.911 1.911
46	24.00	s.schw.	1.893					2128 1142	1.893 1.897
47	24.30	m	1.871		025	015	1.879	21210 4116	1.879 1.871
48	24.45	m	1.861	130	260	220	1.860		
49	25.35	schw.	1.799		065 315	035 115	1.790 1.795		
50	25.80	schw.	1.769		138 351	128 311	1.769 1.771		
51	26.80	st	1.708	112 131 112	228 264 228	208 224 208	1.703 1.688 1.709		
52	27.00	m	1.696	131	264	224	1.688		

III. U_3NbO_9 (1100°C)

Pulverdaten bis $35^\circ \theta$ ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$) tetragonale Elementarzelle:

$a = 14.57 \text{ \AA}$; $c = 12.92 \text{ \AA}$ $c/a = 0.886$, $Z \approx 14-16$

$D_{\text{gem}} \sim [7.9 \text{ g/cm}^3]$

Nr.	θ	$d_{\text{beob.}}$	I	(hkl)	$d_{\text{ber.}}$
1	6.90	6.411	schw.	002	6.41
2	9.17	4.809	schw.	022	4.80
3	11.12	3.996	st	222	4.00
4	13.80	3.212	st	240 303	3.205 3.203
5	13.97	3.190	m	004	3.20
6	15.25	2.928	schw.	024 050 233	2.93 2.904 2.904
7	17.87	2.510	st	441 234	2.517 2.508
8	19.45	2.313	s.schw.	352	2.32
9	22.12	2.045	schw.	071 362 335 550	2.048 2.051 2.052 2.053
10	22.70	1.995	m	461 270	1.989 1.994
11	24.35	1.868	st	255 560 264 073	1.858 1.859 1.866 1.866
12	24.60	1.850	st	173	1.850
13	27.00	1.696	st	455 380 282 644	1.699 1.699 1.698 1.705
14	27.30	1.679	m	256	1.675
15	28.55	1.611	schw.	705 337 356 480	1.613 1.615 1.622 1.623
16	28.82	1.596	s.schw.	008	1.60
17	31.00	1.495	m	664 384	1.495 1.496
18	31.25	1.484	schw.	448 574 238 076	1.488 1.488 1.487 1.484
19	34.32	1.366	m	485 557 369	1.355 1.370
20	34.57	1.357	m	286 467	1.355 1.351

IV UNb_2O_7 (1100°C) nach MILLER et al. 1961

Pulverdaten bis $31^\circ\theta$; rhombische Elementarzelle: $a = 11.06 \text{ \AA}$,
 $b = 10.62 \text{ \AA}$, $c = 7.96 \text{ \AA}$, $Z \sim 6$, $D_{\text{gem}} \sim 6 [\text{g/cm}^3]$

Nr.	$^\circ\theta$	I	$d_{\text{beob.}}$	(hkl)	$d_{\text{ber.}}$
1	8.01	m	5.53	200 111	5.53 5.52
2	8.33	m	5.37	020	5.31
3	10.83	s.schw.	4.10	121	4.102
4	11.88	m	3.74	102	3.745
5	12.57	m	3.54	030 112	3.540 3.532
6	13.79	st	3.231	031 202	3.234 3.230
7	14.38	st	3.101	131 212	3.105 3.091
8	15.02	s.schw.	2.972	230	2.981
9	16.22	m	2.758	222 400	2.760 2.765
10	16.87	schw.	2.654	040 003	2.655 2.653
11	17.28	st	2.593	103 401 140	2.580 2.612 2.582
12	18.38	st	2.443	141 420 331	2.456 2.452 2.431
13	18.85	st	2.384	232	2.386
14	18.97	m	2.370	023	2.373
15	19.34	s.schw.	2.326	123 213	2.321 2.334
16	21.30	m	2.120	033 050	2.124 2.124
17	22.11	schw.	2.046	242 051 520	2.051 2.052 2.042
18	22.77	s.schw.	1.990	004 323	1.990 1.995
19	23.80	st	1.909	432 403 440	1.911 1.914 1.915
20	23.90	st	1.901	512	1.902
21	24.43	st	1.862	441 024	1.862 1.864
22	24.79	m	1.837	124 333 350	1.837 1.840 1.840
23	25.40	s.schw.	1.796	423 601	1.801 1.796
24	25.50	s.schw.	1.789	351	1.793
25	25.77	s.schw.	1.772	060 252 611	1.770 1.775 1.771
26	26.60	s.schw.	1.720	442	1.726
27	26.75	st	1.711	134	1.714

Nr.	θ	J	$d_{\text{beob.}}$	(hkl)			$d_{\text{ber.}}$		
28	26.93	m	1.701	540	532	621	1.699	1.701	1.699
29	27.41	schw.	1.673	602	343	352	1.673	1.672	1.670
30	27.63	st	1.661	324	541		1.663	1.662	
31	28.06	m	1.637	153	630		1.640	1.635	
32	28.40	m	1.620	523			1.618		
33	28.47	m	1.616	404	523	062	1.615	1.618	1.617
34	29.51	schw.	1.564	542	361		1.563	1.564	
35	29.96	schw.	1.541	424			1.545		
36	30.50	m	1.518	215	640	603	1.514	1.514	1.514
37	31.24	m	1.485	641			1.487		
38	31.33	m	1.481	504	362		1.479	1.481	

G. LITERATURVERZEICHNIS

- AITKEN, E.A., BRASSFIELD, H.C. u. FRYXELL, R.E.: Thermodynamic behavior of hypostoichiometric UO_2 . - Proc.Sympos. Thermodynamics Nucl.Mat. IAEA, Wien (1965).
- ALEXANDER, L.E. u. KLUG, M.: The basic aspects of X-ray absorbtion in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. - Anal.Chem., 20, 886-888, (1948).
- ANDRESEN, A.F.: The structure of U_3O_8 determined by neutron diffraction. - Acta Cryst., 11, 612-14, (1958).
- ARONSON, S. u. BELLE, J.: Nonstoichiometry in uranium dioxide. - J.Chem.Phys., 29, 151-58, (1958).
- AUSKERN, A.B. u. BELLE, J.: Oxygen ion self-diffusion in uranium dioxide. - J.Nucl.Mat., 3, (3), 267-76, (1961).
- AZÁROFF, L.V. u. BUERGER, M.J.: The powder method in x-ray crystallography, New York (1958).
- BELBEOCH, B., PIEKARSKI, C. u. PERIO, P.: Structure de U_4O_9 Acta Cryst. 14, 837, (1961).
- BELBEOCH, E., LAREDO, E. u. PERIO, P.: Investigation of quenched UO_2 -type uranium oxides by x-rays. - J.Nucl.Mat., 13, (1), 100-06, (1964).
- BELLE, J.: Uranium dioxide: properties and nuclear applications. - U.S.Govt.Printing Office (1961).
- BLACKBURN, P.E.: Oxygen dissociation pressures over uranium oxides. - J.Phys.Chem., 62, (8), 897-902, (1958).
- BLINOVA, N.I., KURBATOV, V.V. u. SOLNTSEV, V.M.: X-ray diffraction studies of the system U_3O_8 - U_2O_5 . - Radiokhimija, 6, 463, (1964).
- BRAUER, G.: Die Oxide des Niob. - Z.anorg.u.allg.Chem., 248, 1, (1941).

- BURDEZE, A., TKACHENKO, E.V. u. ABDATTISTA, A.: Investigation of oxygen compounds of niobium in the compositional region $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. - Akad.Nauk.SSSSR, Neorg.Mat., 5, (11), 1957, (1969).
- CHEVALIER, R. u. GASPERIN, M.: Synthese en monocristaux macle et groupe d'espace des composés $\text{UTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ et UV_3O_{10} . - C.R.Acad.Sc.Paris, 265 C, 1101, (1967).
- CHEVALIER, R. u. GASPERIN, M.: Structure cristalline de l'oxide double $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$. - C.R.Acad.Sc.Paris, 267, 481, (1968).
- CORFUNK E.H.P. u. ALING, P.: System $\text{UO}_3\text{-U}_3\text{O}_8$: dissociation pressure of $\gamma\text{-UO}_3$. - Trans.Faraday Soc., 61 (1), 50-53 (1965).
- DEBETS, P.C.: Interpretation of the x-ray powder pattern of $\beta\text{-UO}_3$. - J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 1468, (1964).
- DEMBINSKI, W. u. DEPTULA, A.: Determination of density of powders, in particular of uranium compounds. - Chem.Anal., Warsaw, 10, (6), 1195-8, (1965).
- ENGMANN, R. u. DE WOLFF, P.M.: Crystal structure of $\gamma\text{-UO}_3$. - Acta Cryst. 16, 993, (1963).
- FRANKLIN, R.E.: Study of the fine structure of carbonaceous solids by measurement of true and apparent densities. - Trans.Faraday Soc., 45, 274, (1949).
- GATEHOUSE, B.M. u. WADSLEY, A.D.: The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide. - Acta Cryst., 17, 1545-54, (1964).
- GOLDSCHMIDT, V.M. u. THOMASSEN, L.: The crystal structure of natural and synthetic oxides of uranium, thorium and cerium. - Skrifter Norske Videnskaps - Akad.Oslo I.Mat. - Naturw.Klasse, (1923), No.2.

- GOLDSCHMIDT, V.M.: Geochemische Verteilungssätze VII., Oslo (1927).
- GRONVOLD, F.: Crystal structure of uranium oxide (U_3O_8). - Nature 162, (10), 70, (1948).
- GRONVOLD, F.: High temperature γ -ray study of uranium oxides in the UO_2 - U_3O_8 region. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1, 357-70 (1955).
- HAGEMARK, K. u. BROLI, M.: Equilibrium oxygen pressures over the nonstipchiometric uranium oxides UO_{2+x} and U_3O_{8-z} at higher temperatures. - J.Inorg.Nucl.Chem., 28, 2837-50, (1966).
- HOEKSTRA, H.R. u. SIEGEL, S.: The uranium-oxygen system: U_3O_8 - UO_3 . - J.Inorg.Nucl.Chem., 18, 154-65, (1961).
- HOEKSTRA, H.R., SIEGEL, S. u. CHARPIN, P.: Synthesis of $UO_{2.37}$ at high pressure. - J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 519, (1968).
- HOEKSTRA, H.R., SIEGEL, S. u. GALLAGHER, F.X.: The uranium-oxygen system at high pressure. - J.Inorg.Nucl.Chem., 32, (10), 3237-48, (1970).
- HOWARD, H.C. u. HULETT, C.A.: A study of the density of carbon. - J.Phys.Chem., 28, 1082, (1924).
- IAEA report 1965: Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases. - Technical Report Ser. 39, Wien (1964).
- INTERNATIONAL CRITICAL TABLES: Vol. 1, New York (1933).
- JAGODZINSKI, H. u. HOFMANN, E.G.: Eine neue hochauflösende Röntgenfeinstruktur-Anlage mit verbessertem fokussierenden Monochromator und Feinfokusröhre. - Z.Metallk., 40, 601-10, (1955).
- KELLER, C.: Die Reaktion der Dioxide der Elemente Thorium bis Americum mit Niob- und Tantalpentoxid. - J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 6, 1233-46, (1965).

- KOTLAR, A., GERDANIAN, P. u. DODE, M.: Determination des pressions partielles d'oxygene en equilibre avec les oxydes non-stoechiometriques du système U-O pour 1050°C $< O < 1150^{\circ}\text{C}$ et $2.19 < O/U < 2.63$. - J.Chim.Phys., 64, 1135, (1967).
- KOVBA, L., VIDAUSKII, L.M. u. LAVUT, E.G.: Study of the system $\epsilon\text{-UO}_3$. - Zh.Strukt.Khim., 4, 627, (1963).
- KOVBA, L.M., SIROTKINA, E.I. u. TRUNOV, V.K.: Some double oxides of uranium. - Zh.Neorg.Khim. 10, 2, 349-51, (1965).
- KRÖGER, F.A.: Search for a defect model for UO_2 . - Z.Physikal. Chem., N.F., 49, 178-97, (1966).
- KUBASCHEWSKI, O. u. EVANS, E.: Metallurgical Thermochemistry. London (1965).
- LANDOLDT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-Chemische Tabellen. Berlin (1912).
- LOOPSTRA, B.O.: The phase transition in $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ at 230°C . - J.Appl.Cryst. 3, 94 (1970).
- LYNDS, L., YOUNG, W.A., MOHL, J.S. u. LIBOWITZ, G.G.: X-ray and density of nonstiochiometry in uranium oxides. in MANDELCORN: Nonstiochiometric compounds, Adv.Chem. Ser. 39, Washington (1963).
- MAGNELI, A.: Structural order and disorder in oxides of transition metals of the titanium, vanadium and chromium groups. in LEROY EYRING & O'KEEFFE: The chemistry of extended defects in nonmetallic solids. London (1970).
- MILLER, C.F., MERTEN, U. u. PORTER, J.T.: Chemistry of uranium-oxygen systems. - GA 1896, Final Report, (1961).
- MIRKIN, L.J.: Handbook of x-ray analysis of polycrystalline materials. New York (1964).
- NEFF, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstruktur-Analyse. München (1962).

- NEUHAUS, A.: Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie), (partiell-isomorphe Systeme XII). - Fortschr.Miner. 29-30, 136-296, (1951).
- NEUHAUS, A.: Partiell-isomorphe Systeme. - Z.Krist. (A), 105, 161-220, (1943).
- NORIN, R. u. MAGNELI, A.: Neue diskrete Nioboxidphasen. - Naturw., 47, 354, (1960).
- NORIN, R.: The crystal structure of $Nb_{12}O_{29}$. (o-rh). - Acta Chem.Scand., 17, 1391-1404, (1963).
- PAULING, L.: Die Natur der chemischen Bindung. Weinheim/Bergstraße (1964).
- PEARSON, R.K.: A helium-densitometer. - UCRL, 6639 (1961).
- PRUSS, W.: Eine einfache Apparatur zur Bestimmung der Dichte von Festkörpern mit Helium. - Brennstoff-Chemie, 40, 12, 392 (1959).
- ROBERTS, L.E.J. u. WALTER, A.J.: Equilibrium pressure and phase realtions in the uranium oxide system. - J.Inorg.Nucl. Chem., 22, 213-29, (1961).
- ROTH, R.S. u. STEPHENSON, N.C.: Chemical and structural investigation in the TA_2O_5 - WO_3 system. in LEROY EYRING & O'KEEFFE: The chemistry of extended defects in nonmetallic solids, London (1970).
- SANT, J.H.: The construction and operation of a helium densitometer. - AWRE Report Nr. o-54/64 (1964).
- SEIFERT, H.: Die anomalen Mischkristalle II. - Fortschr.Miner. 20, 324-455, (1936).
- SEIFERT, H.: Die anomalen Mischkristalle III. - Fortschr.Miner. 22, 186-467, (1937).
- SCHANER, B.E.: Metallographic determination of the UO_2 - U_4O_9 -phase Diagram. - J.Nucl.Mat., 2, 110-20, (1960).

- SCHNEIDERHÖHN, H.: Die Erzlagerstätten der Erde II. Die Pegmatite. Stuttgart (1961).
- SCHRÖCKE, H.: Präzisionsgitterkonstantenbestimmung von SnO_2 . - N.Jb.Miner.Mh., 97-103, (1959).
- SCHRÖCKE, H.: Über heterotype Mischkristalle. - Jb.Miner.Mh., 234-36, (1959).
- SCHRÖCKE, H.: Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe. - Beitr.Miner.Petr., 7, 166-206, (1960).
- SCHRÖCKE, H.: Heterotype Mischbarkeit zwischen Wolframit- und Columbitgruppe. - Beitr.Miner.Petr., 8, 92-110, (1961).
- SCHRÖCKE, H.: Zum System Fe-Mn-W-O.- N.Jb.Miner.Mh. 370, (1964).
- SCHRÖCKE, H.: Über Festkörpergleichgewichte innerhalb der Columbit-Tapiolotgruppe sowie der Columbit-Tapiolotgruppe mit $\text{YTi}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_6$, Euxenit und mit FeNbO_4 . - N.Jb.Miner.Abh., 106, 1-54, (1966).
- SCHRÖCKE, H. u. TRUMM, A.: Über die Bestimmung der thermodynamischen Parameter kristalliner oxidischer Mischphasen mittels Sauerstoffpartialdruckmessung. - N.Jb.Miner.Abh. 109, 1-14, (1968).
- SCHRÖCKE, H.: Zur Kenntnis der Defektchemie des Wüstits. - N.Jb.Miner.Mh. 2, 65-79 (1971).
- SCHUMB, W.C. u. RITTNER, E.S.: A heliumdensitometer for use with powder materials. - J.An.Chem., 65, 1692 (1943).
- SHAFER, M.W. u. ROY, R.: The polymorphism of Nb_2O_5 . - Z.Krist., 110, 241-48, (1958).
- SIEGEL, S., HOEKSTRA, H. u. SHERRY, E.: The crystal structure of high pressure UO_3 . - Acta Cryst. 20, 292, (1966).
- SMITH, R.C. u. HOWARD, W.C.: Density and porosity of carbonaceous materials. - Industr.Engng.Chem., 34, 438, (1942).

- STEEB, S.: Röntgenographische und chemische Untersuchungen von Uranoxiden während der Oxydation bei 10^{-2} und 10^{-3} Torr zwischen 100 und 800°C . - Z.Metallk. 55, 445-52 (1969).
- THOMAS, C., GERDANIAN, P. u. DODE, M.: Mesure de l'énergie libre molaire partielle relative de l'oxygène $g_{\text{O}_2}^{\text{M}}$ (O/U) dans les oxides UO_{2+x} présentant de faibles écarts à la stoechiométrie. - J.Chim.Phys. et Physicochim.Biol., 65, 1349-58, (1968).
- TRUMM, A.: Bestimmung thermodynamischer Parameter kristalliner oxidischer Mischphasen mittels einer neuen methodischen Anordnung zur Sauerstoffpartialdruckbestimmung. Diplomarbeit (1967).
- TRUNOV, V.K., KOVBA, L.M. u. SIROTKINA, E.I.: X-ray study of double oxides of some transition metals. - Dokl.Akad. Nauk.SSSR, 153, 1085 (1963).
- WADSLEY, A.D.: Intern.Congr. Pure Appl.Chem. XVI, Congr.Sec. Chem. Miner. 139, (1958).
- WADSLEY, A.D.: Nonstiochiometric metals oxides; order and disorder. in MANDELCORN: Nonstiochiometric compounds, Adv.Chem.Ser. 39, Washington (1963).
- WAIT, E.: A cubic form of uranium trioxide. - J.Inorg.Nucl. Chem. 1, 309, (1955).
- WILLIS, D.T.M.: Uranium dioxide and thorium dioxide at room-temperature. - Proc.Roy.Soc., London, A 274, 122 (1963).
- WILLIS, D.T.M.: Thermal motion of the atoms in uranium dioxide and thorium dioxide between roomtemperature and 1100°C . Proc.Roy.Soc., London, A 274, 134 (1963).
- WILLIS, D.T.M.: Structure of UO_2 , UO_{2+x} and U_4O_9 by neutron diffraction. - J.de Phys., 25, 431, (1964).
- ZACHARIASEN, W.H.: The crystal structure of U_3O_8 . - Acta Cryst., 1, 265 (1948).

ZVINCUK, R.A.: An x-ray investigation of polymorphism in
 Nb_2O_5 . - Sov.Phys.Cryst., 3, 1, 750-53 (1958), (engl.
Transl. (1959)).

Die Anregung zu dieser Dissertation ging von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.H. Schröcke aus, der mir bei der Durchführung der Arbeit mit großem Interesse und wertvollen Anregungen zur Seite stand. Hierfür möchte ich herzlich danken.

Herr Prof. Dr.H. Jagodzinski, Vorstand des Institutes für Kristallographie und Mineralogie der Universität München, gestattete mir dankenswerterweise die Benützung der Räumlichkeiten und Laboreinrichtungen des Institutes.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meinem Kollegen, Herrn Dipl.Phys. A. Trumm, als kritischen Diskussionspartner.

Herrn Dipl.Phys. K. Bauer verdanke ich die erste Version meines Rechenprogrammes zur Auswertung der Densitometermessungen und hilfreiche Ratschläge beim Programmieren.

Mein Dank gilt aber auch Fräulein R. Köpp-Eckmann, die mir besonders beim Abschluß der Arbeit mit der Anfertigung von Zeichnungen eine große Hilfe war.

LEBENS LAUF

Am 17. November 1937 wurde ich als Sohn des Verwaltungsoberinspektors Carl Mirwald und seiner Ehefrau Erna-Charlotte, geb. Richter, in München geboren.

Mein Vater fiel 1943 in Rußland.

Nach einem ersten Schuljahr in Zessau/Oberpfalz (1944-45) besuchte ich in Gräfelting die Volksschule bis zur 4. Klasse, anschließend (1948) in München die Rudolf Steiner Schule. 1956 wechselte ich auf das Neue Realgymnasium in München über und legte im Juli 1958 die Reifeprüfung ab.

Es folgte ein einjähriger Grundwehrdienst, den ich in Landshut beim 41. Feldartillerie-Bataillon ableistete.

Im Wintersemester 1959/60 begann ich das Studium der Geologie an der Universität München und legte im November 1961 die Diplom-Vorprüfung ab. Unterbrochen von einer längeren Auslandsreise schloß ich das Geologiestudium im Februar 1966 mit der Diplomprüfung ab. Das von Prof. Dr. H.-J. Schneider gestellte Thema der Diplomarbeit lautete: "Die Blei-Zinkerzlagerstätten des westlichen Mieminger Gebirges (Tirol)".

In der Absicht einer mineralogisch ausgerichteten Erweiterung meiner Kenntnisse habe ich mich im Sommer 1966 an Prof. Dr. H. Schröcke (Institut für Kristallographie und Mineralogie der Univ. München/Vorstand: Prof. Dr. H. Jagodzinski) gewandt und wurde mit der vorliegenden Dissertation betraut. Abgesehen von einem mehrmonatigen Auslandsaufenthalt im Jahr 1967 arbeitete ich seither daran. Während dieser Zeit war ich am genannten Institut als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt.

